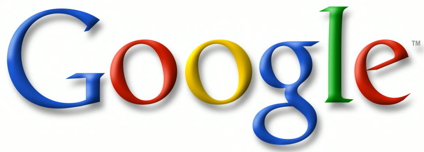
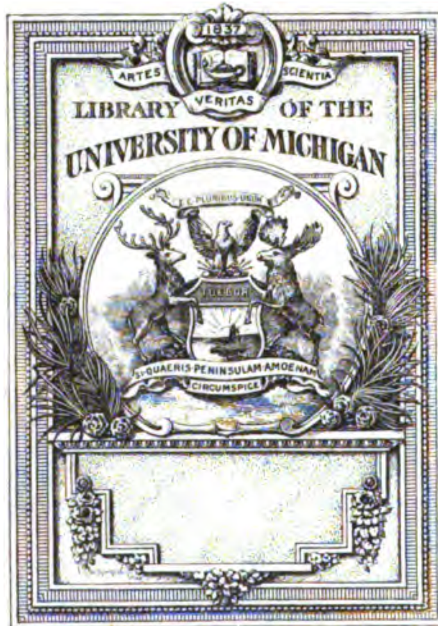



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1883.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1885.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell,
H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies,
H. Salkowski, W. Suida

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1883.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1885.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Prof. Naumann (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Bornträger (Kohlenwasserstoffe), Prof. Fittica (Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amine der Fettreihe), Dr. Bornträger (aromatische Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Prof. Fittica (Alkohole, Phe-

nole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Bornträger (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Klinger (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Bornträger (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Erdmann;

die technische Chemie von Dr. Suida;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Am 22. October 1883 ist der Physiker P. T. Riefs; im Jahre 1883 sind ferner folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

W. A. H. Peake (geb. 28. März 1855, gest. 28. Juni 1883), C. W. Siemens (geb. 4. April . . . ., gest. 19. November 1883), P. Spence (gest. 5. Juli 1883 im 78. Jahr), G. L. Ulex (geb. 8. October 1811, gest. 25. März 1883)., James Young (geb. 1811, gest. Mai 1883).

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Thermochemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen:

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidine):

Urethane, Harnstoffe, Sulfo-(Thio-)Harnstoffe:

Harnsäure und Abkömmlinge:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Amine der Fettreihe:

Aromatische Amine:

Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine; Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Aldehyde der Fettreihe:

Aldehyde der aromatischen Reihe:

Ketone (Lactone):

Campher:

Chinone:

Säuren der Fettreihe:

Säuren der aromatischen Reihe:

Sulfosäuren der Fettreihe:

Sulfosäuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor-(Arsen- und Antimon-)verbindungen:

Alkaloïde; Bitterstoffe:

Kohlenhydrate; Glycoside:

Thierchemie:

Gährung, Fäulnifs und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen:

Metalloïde; Oxyde (Sulfide); Säuren; Salze:

Explosive Körper; Zündmassen:

Thonwaaren; Glas:

Agrikulturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Mineralogie.

Chromate; Molybdate; Wolframate:

Phosphate; Arseniate; Vanadinate:

Silicate:

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc.	bedeutet	: Proceedings of the American Academie of arts and sciences.
Am. Chem. J.	„	: American Chemical Journal; edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.
Anal.	„	: The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts". — London.
Ann. Chem. Pharm.	„	: Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. Chem.	„	: Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. chim. phys.	„	: Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Ann. min.	„	: Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Ann. Phys.	„	: Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
Ann. Phys. Beibl.	„	: Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.
Arch. néerland.	„	: Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	„	: Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
Arch. ph. nat.	„	: Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.
Belg. Acad. Bull.	„	: Bulletin de l'académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles.
Ber.	„	: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berg. Hütt. Ztg.	„	: Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.
Berl. Acad. Ber.	„	: Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. bedeutet : Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc.; par MM. de Becchi, de Clermont, Clève, Fauconnier, Fernbach, Friedel, Grimaux, Henninger, F. Leblanc, Oechsner de Coninck, Salet, Schneider, Vincent, Willm, Wurtz. Secrétaire de la redaction : M. Oechsner de Coninck. — Paris.

Chem. Centr. „ : Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ : Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ : The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ : Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ : Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ : Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von E. W. Benecke, C. Klein u. H. Rosenbusch. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, W. Suida, herausgegeben von F. Fittica. — Gießen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leips. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monatsh. Chem. bedeutet : Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Academie der Wissenschaften. — Wien.

Monit. scientif. „ : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ : Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Y. Acad. Ann. „ : Annals of the New-York Academy of Sciences. — New-York.

Pharm. J. Trans. „ : Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ : The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas bedeutet : Recueil des Traveaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.

Rep. anal. Chem. bedeutet : Repertorium der analytischen Chemie. — Hamburg.

Rep. Br. Assoc. „ : Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Rev. chim. med. farm. bedeutet : Revista di chimica, medica e farmaceutica, tossicologia e farmacologia. Diretta da P. Albertoni e J. Guareschi. — Turin, Rom u. Florenz.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ : Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.

Sill. Am. J. „ : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ : Württembergische naturwissenschaftliche Jahres-

hefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ : Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ : Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ : Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,02 [1])	Jod	J=127	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 ? [2])	Kalium	K=39	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=13,8	Kupfer	Cu=63,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thulium	Tm=170,7 [6])
Cer	Ce=92 [3])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=240 [7])
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=95 [4])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=166 [5])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Ytterbium	Yb=173 [8])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Ruthenium	Ru=104	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Sauerstoff	O=16	Zirkonium	Zr=90

[1]) Nach Untersuchungen von J. W. Mallet. — [2]) Siehe JB. f. 1881, S. 3. — [3]) Ceriumoxydul CeO; JB. f. 1880, 294. — [4]) Didymoxydul DiO; JB. f. 1880, 294. — [5]) Siehe JB. f. 1880, 304. — [6]) Thuliumoxyd Tm_2O_3; JB. f. 1880, 304. — [7]) Siehe JB. f. 1881, S. 4. — [8]) Ytterbinerde Yb_2O_3; JB. f. 1880, 300.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 18. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse

Kubikmeter	cbm	Kubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Kubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte:

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal		

Berichtigungen.

Im Register für 1867 bis 1876.

S. 690 rechts Z. 17 v. u. statt **60** lies **69**.

Im JB. f. 1875.

S. 7 v. u. statt $2(CH_3)_2O, 2HCl$ lies $3(CH_3)_2O, 2HCl$.

Im JB. f. 1878.

S. 1191 Z. 12 v. o. statt Calciumchlorat lies Calciumchromat.

S. 385 Z. 6 v. o. schalte hinter „Sulfotoluid (2)“ ein : erhalten.

Im JB. f. 1883.

S. 10 Z. 16 v. o. statt welchen lies welchem.

S. 37 Z. 16 v. o. statt Oyalsäure lies Oxalsäure.

S. 65 Z. 19 v. o. statt Isobutersäure-Aethyläther lies Isobuttersäure-Aethyläther.

S. 83 Anm. (3) statt Ann. Phys. lies Ann. chim. phys.

S. 99 Z. 1 v. u. statt anolog lies analog.

S. 107 Z. 10 v. o. statt duffundirten lies diffundirten.

S. 129 Z. 2 v. o. statt Tribomäthylen lies Tribromäthylen.

S. 156 Z. 13 v. u. statt Chlorverbindung lies Chlorverbindungen.

S. 166 Z. 11 v. u. statt Warmeentwicklungen lies Wärmeentwicklungen.

S. 169 Z. 9 v. u. statt $K_2Cr_2O_4$ lies K_2CrO_4.

S. 208 Z. 5 v. o. statt *Aluminieden* lies *Aluminium*.

S. 229 Marginaltitel statt Wärmerzeugung lies Wärmeerzeugung.

S. 255 Z. 6 v. u. statt *gebeuchten* lies *gebeugten*.

S. 269 Z. 5 v. o. statt Cxyhämoglobin lies Oxyhämoglobin.

S. 320 Z. 3 v. u. statt Uranoxydphosphat lies Uranoxydmetaphosphat.

S. 324 Z. 6 v. o. statt und lies mit.

S. 352 Z. 5 v. o. statt enhalten lies erhalten.

S. 375, 376 u. 377 Marginaltitel statt Schwefelverbindung lies Schwefelverbindungen.

S. 476 Z. 9 v. o. statt Erhitsten lies Erhitzen.

S. 489 Z. 7 v. u. statt *Isobutyldiguanidsulfat* lies *Isobutylbiguanidsulfat*.

S. 495 Marginaltitel statt Härnsäure lies Harnsäure.

S. 516 Z. 9 v. o. statt Destillalion lies Destillation.

S. 518 Z. 17 v. o. statt Hexylenmononchlorhydrin lies Hexylenmonochlorhydrin.

S. 522 Z. 8 v. u. statt Bromdekyl lies Bromdecyl.

S. 524 Marginaltitel statt Kohlenwasserstff lies Kohlenwasserstoff.

S. 526 Z. 1 v. u. statt (2) lies (3).

S. 533 Z. 11 v. o. statt Zinke lies Zincke.
S. 555 Z. 4 v. u. statt ünd lies und.
S. 558 Z. 1 v. u. statt doppelsalz lies Doppelsalz.
S. 576 Z. 1 v. o. statt *Dibromfluormonosulfosäure* lies *Dibromfluorenmonosulfosäure.*
S. 596 Z. 15 v. o. statt Pirsmenwinkel lies Prismenwinkel.
S. 615 Z. 7 v. o. statt *p-Mononitroluol* lies *p-Mononitrotoluol.*
S. 630 Z. 4 v. u. statt *Campher-* lies *Camphor-.*
S. 636 Z. 12 v. o. und Z. 3 v. u. statt Salpetersäureanhydrid lies wasserfreie Salpetersäure.
S. 637 Z. 3 v. o. statt Salpetersäureanhydrid lies wasserfreie Salpetersäure.
S. 649 Z. 7 v. u. statt Einlich lies Endlich.
S. 654 Z. 3 v. o. statt balbfeste lies halbfeste.
S. 674 Z. 6 v. o. statt *η-Dipyridil* lies *γ-Dipyridil.*
S. 743 Z. 3 v. u. statt gewonnene lies gewonnen.
S. 763 Z. 18 v. o. statt seicht lies leicht.
S. 765 Z. 1 v. o. statt m $C_6H_4(COOH)$ u. s. w. lies $C_6H_4(COOH)_{[s]}$ u. s. w.
S. 804 Z. 2 v. o. statt Hydrazius lies Hydrazins.
S. 846 Z. 4 v. o. statt des lies der.
S. 847 Z. 4 v. o. statt *Isoamylenylycol* lies *Isoamylenglycol.*
S. 848 Z. 17 v. o. nach Erwärmen schalte ein : mit Wasser.
S. 879 Z. 7 v. o. statt *Aethylendi-m-amidophenol-* lies *Aethylendi-m-amidophenyl-.*
S. 882 Z. 18/17 v. u. statt *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäure* lies *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäureäther.*
S. 890 Z. 13 v. u. statt $C_8H_{10}NO.HCl$ lies $C_8H_{10}BrNO.HCl$.
S. 900 Z. 3 v. u. statt kunkt lies punkt.
S. 905 Z. 9 v. u. statt *Platinzalz* lies *Platinsalz.*
S. 906 Z. 15 v. u. statt Salicyläure lies Salicylsäure.
S. 909 Z. 12 v. o. statt *Thiocarbimidophenol* lies *Thiocarbamidophenol.*
S. 920 Z. 14 v. o. statt *Diacetyl-m-phenylendiamin* lies *Diacetyldiphenyl-m-phenylendiamin.*
S. 921 Z. 15 v. u. statt *Diacetyl-* lies *Diacetyldiphenyl-.*
S. 936 Z. 17 v. u. statt Aufnahmen lies Aufnehmen.
S. 954 Z. 6 v. o. statt *Butlglycol* lies *Butylglycol.*
S. 975 Z. 3 v. u. vor Anthroxansäure schalte ein : und.
S. 984 Z. 4 v. u. statt Diphenylenketon lies Diphenylenketonoxyd und Z. 2 v. u. statt *Diphenylenketon* lies *Diphenylenketonoxyd.*
S. 1002 Z. 13 v. u. statt *threnchinonhydrazin* lies *threnchinon-Phenylhydrazin.*
S. 1007 Z. 2 v. u. statt *Chlornaphtochinonanild* lies *Chlornaphtochinonanilid.*
S. 1022 Z. 1 v. o. statt *o-p-Ditolylamidin* lies *o-p-Ditolylacetamidin*, Z. 3 v. o. statt *tolylamidin* lies *tolylacetamidin* und Z. 4 v. o. statt *o-o-Ditolylamidin* lies *o-o-Ditolylacetamidin.*
S. 1049 Z. 10 v. o. statt *Dithio-* lies *Dithiodi-* und Z. 15 v. o. statt Dithiolactylsäure lies Dithiodilactylsäure.

S. 1068 Z. 12 v. o. statt *m-β-Methylcumarin* lies *m-β-Methylcumarin des Toluols* und Z. 15 v. o. statt $C_6H_3[(OH_2), O, C(CH_3)=CH-CO]$ lies $C_6H_3[(OH)_2, O, C(CH_3)=CH-CO]$.

S. 1086 statt *Natriumantimontartrat* lies *Natriumantimontartrate.*

S. 1108 Z. 8 v. o. statt Natriamacetat lies Natriumacetat.

S. 1121 Z. 5 v. u. statt *Salicylresorcinäther* lies *Salicylorcinäther.*

S. 1121 Z. 3 v. u. statt $C_6H_4[O, -C(OH, ONa)-C_6H_4(ONa]$ lies $C_6H_4[O, -C(OH, ONa)-C_6H_3(ONa)]$.

S. 1142 Z. 14 v. o. statt Reactionproduct lies Reactionsproduct.

S. 1185 Z. 2 v. u. statt Nitroverbindungnn lies Nitroverbindungen.

S. 1197 Z. 16 v. o. statt $C_6H_4(NO_2)-CH_2-CH(O-NO_2)-COOH$ lies $C_6H_4(NO_2)-CH_2-CH(O-NO_2)COOH . HNO_3$.

S. 1200 Z. 5 v. u. statt dickel lies dickes.

S. 1210 Z. 5 v. u. statt *chinolin* lies *chinolins.*

S. 1213 Z. 14 v. u. statt gfällten lies gefällten.

S. 1215 Z. 12 v. o. statt übergegangen, dasselbe lies übergeht.

S. 1217 Z. 14 v. o. statt Oeltopfen lies Oeltropfen.

S. 1250 Z. 5 v. u. statt *Hydrochinodin-* lies *Hydrochinondi-.*

S. 1252 Z. 14 v. o. statt —170° lies 170°.

S. 1279 Z. 10 v. o. statt Barymsalz lies Baryumsalz.

S. 1282 Z. 12 v. o. statt Wsser lies Wasser.

S. 1290 Z. 14 v. u. statt *chlornaphtylchweflige* lies *chlornaphtylschweflige.*

S. 1294 Z. 10 v. u. statt obwohl lies sowohl.

S. 1296 Z. 1 v. o. statt Liebermaun lies Liebermann.

S. 1307 Z. 3 v. u. statt *p-Bromäthyltrimethyltolylphospho-* lies *p-Bromäthyldimethyltolylphospho-.*

S. 1311 Z. 10 v. o. statt *Methylendichinoïljodhyrat* lies *Methylendichinoïljodhydrat.*

S. 1317 Z. 7 v. u. statt *Oxychinolinderviate* lies *Oxychinolinderivate.*

S. 1322 Z. 13 v. u. statt *Chinolinbenylchlorid* lies *Chinolinbenzylchlorid.*

S. 1330 Marginaltitel statt Pyperidin lies Piperidin.

S. 1339 Z. 13 v. o. statt *Hydroatropin* lies *Hydroatropinjodür* und Anm. (3) statt JB. f. 1882 lies JB. f. 1881.

S. 1344 Z. 12 v. u. statt C. Hesse lies O. Hesse.

S. 1346 Z. 5 v. u. statt Eingenthümlichkeit lies Eigenthümlichkeit.

S. 1363 Z. 11 v. o. statt *Traubenzucker* lies *Traubenzucker.*

S. 1365 Marginaltitel statt Saccarin lies Saccharin.

S. 1366 Z. 3 v. u. statt *Oxycellulosse* lies *Oxycellulose.*

S. 1385 Z. 8 v. o. statt hervorbingen lies hervorbringen.

S. 1388 Z. 5 v. o. ist nach *Kohle* einzuschalten : gegen Gase.

S. 1392 Z. 11 v. u. statt Vorommen lies Vorkommen.

S. 1408 Marginaltitel statt Coffeïn lies Caffeïn.
S. 1420 Z. 9 v. u. statt konnte lies konnten.
S. 1445 Marginaltitel statt Licithin lies Lecithin.
S. 1459 Z. 11 v. o. statt gebildelt lies gebildet.
S. 1461 Z. 6 v. o. statt Sectionsstrome lies Secretionsstrome.
S. 1481 Z. 15 v. u. statt geuauerer lies genauerer.
S. 1484 Marginaltitel statt Anäthesie lies Anästhesie.
S. 1497 Z. 14 v. o. statt diestatische lies diastatische.
S. 1501 Marginaltitel statt Zuckergährung der Ackererde lies Zuckergährung durch Ackererde.
S. 1528 Z. 6 v. o. statt Besimmung lies Bestimmung.
S. 1584 Z. 7 v. u. statt Absorptionsbäder lies Absorptionsbänder.
S. 1673 u. S. 1674 Marginaltitel statt Eisen im Stahl lies Eisen und Stahl.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

A. Brezina (1) hat unter dem Titel „*Methodik* der *Krystallbestimmung*“ den ersten Theil eines größeren Werkes über „krystallographische Untersuchungen an homologen und isomeren Reihen“ veröffentlicht. Dieser Theil zerfällt in sieben Abschnitte, von denen der erste die Methoden der Winkelmessung, der zweite die Kritik der Messungen, der dritte die Ableitung der Grundeigenschaften der stereographischen Projection, der vierte die Krystallberechnung, der fünfte die optische Orientirungsmethode, der sechste Nachträge und Verbesserungen, der siebente endlich eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten im Buche enthaltenen Formeln u. s. w. giebt. Der vierte Abschnitt ist der ausführlichste, er umfaſst 142 Seiten, obwohl auch die Methode der Winkelmessung (114 Seiten) des Eingehendsten besprochen ist.

L. Fletcher (2) hat Seine (3) mathematischen Studien über die *Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme* fortgesetzt und abgeschlossen.

(1) Academische Preisschrift. Wien, 1883 bis 1884, Carl Gerold's Sohn, 359 Seiten. — (2) Phil. Mag. [5] 16, 275, 344, 412. — (3) JB. f. 1880, 96.

A. Famintzin (1) stellte Studien über *Krystalle* gegenüber *Krystalliten* (2) an und kam dabei zu folgenden Resultaten: 1) Ein Krystall bildet seine ihm eigenthümliche Form manchmal sehr allmählich aus, so daſs er anfänglich nicht in dieser erscheint; namentlich geschieht dieſs beim Heranwachsen einer rhombischen Pyramide aus einem rhombischen Plättchen, sowie bei der Bildung eines vollkommenen Krystalls aus drei der Axe nach verwachsenen, anfangs dünnen Blättchen. Aus einer übersättigten Lösung scheiden sich manchmal Krystalle aus, welche nur die Hälfte einer rhombischen Pyramide bilden, wobei manchmal nicht die vierseitige, sondern eine der dreiseitigen Flächen auf dem Gefäſs aufliegt und die vierseitige von der Flüssigkeit umspült wird. Auch kommen Fälle vor, in welchen nur $1/4$ der Pyramide zunächst zur Ausbildung gelangt. 2) Manchmal läſst sich bei Krystallen ein durch örtliche Auflösung derselben verursachtes Zerfallen in zwei oder mehrere gesonderte Stücke beobachten (3) und zwar kommt dabei manchmal eine Quer-, manchmal eine Längstheilung zu Stande. 3) Ein Krystall wächst nicht immer durch glatte Flächen, da sich an diesen während des Wachsthums, und zwar der ganzen Fläche nach, manchmal „Hervorstülpungen" zeigen, die an den Spitzen selbständig wachsen und an den Basen sich mit der Krystallfläche vereinigen. Besonders wurde dieſs beim *sauren phosphors. Kalium* beobachtet. 4) Betreffs der Krystalliten konnte von Ihm bemerkt werden, daſs aus einer Mischung von *saurem phosphors. Kalium* und *schwefels. Magnesium* vier verschiedene Typen entstanden, welche sich durch eine Reihe von Uebergangsformen verbinden lieſsen.

O. Lehmann (4) erörterte in Seinen *mikrokrystallographischen Untersuchungen*, von denen der erste Theil in der „organischen Chemie" besprochen werden wird, auch die *Krystallisation* gemischter *Lösungen* anorganischer Körper. *Chlorammonium*, welches für sich octaëdrisch krystallisirt, giebt in

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 26, 1. — (2) JB. f. 1870, 7; f. 1871, 3, 309. — (3) Vgl. Lehmann, diesen JB. S. 3. — (4) Zeitschr. Kryst. 5, 487, 451.

gemischter Lösung mit *Eisenchlorid*, zweckmäfsig unter Zusatz von Salzsäure, gelbe bis dunkelrothgelbe Würfel der Mischkrystalle. Diese sind dichroïtisch. Bei stärkerem Zusatz von Eisenchlorid treten neben den Mischkrystallen octaëdrische Krystalle des rhombischen Systems aus, welche indefs der *Molekülverbindung* von Eisenchlorid und Salmiak angehören. Auch diese sind rothgelb und dichroïtisch und scheint es daher, dafs die gelben Mischkrystalle eine Art Legirung zwischen Salmiak und jener Molekülverbindung darstellen. Nach der Bildung der letzteren hört das Wachsthum der Salmiakkrystalle auf und es krystallisirt das Doppelsalz auch nach fortgesetztem Zusatz von Eisenchlorid in constanter Zusammensetzung unverändert aus. — Weitere Untersuchungen für Salmiak wurden statt des Eisenchlorids mit *Eisenchlorür* angestellt. Betreffs letzterer Verbindung wurde zunächst festgestellt, dafs sie zwei Arten (monosymmetrischer) Krystalle bildet. Die eine ist die wasserreichste, sie entsteht in gröfseren Formen; erhitzt man ihre Krystalle rasch in der Lösung, so zerfällt sie in die zweite Art, sehr viel kleinere Krystalle einer wasserärmeren Verbindung. Aus dieser werden beim Abkühlen wieder die gröfseren Formen in ihrer ursprünglichen Gestalt erzeugt. Die kleineren Krystalle zeigen Nadeln und bestehen vorherrschend aus Prisma und Basis, welche letztere eine Schiefe von 48° besitzt. Das Hemidoma hat die Schiefe 11°. Die gröfseren Krystalle bilden meist Zwillinge von schlecht ausgebildeten Lamellen. Werden Lösungen von Salmiak und Eisenchlorür zusammenkrystallisiren lassen, so bilden sich allerdings mit geringeren Mengen des letzteren Würfel mit Doppelbrechung. Dieselben zeigen indefs ein eigenthümliches Wachsthum derart, dafs nicht die Ecken stark hervortreten, sondern im Gegentheil das Wachsthum derselben zurückbleibt, so dafs scharfe einspringende Winkel entstehen. Die hierdurch erzeugten Einlagerungen (borstenartige Gebilde) bestehen aus reinem Eisenchlorür der wasserärmeren Form. Eine Molekülverbindung von diesem und Salmiak wurde also im Gegensatz zu dem Versuch mit Eisenchlorid nicht beobachtet. — *Manganchlorür* [welches wie Eisenchlorür sowohl wasser-

reichere (Tafeln) als wasserärmere (Nadeln) monosymmetrische Krystalle giebt], bildet auch mit Salmiak Mischkrystalle; Würfel mit Doppelbrechung, die bei weiterem Zusatz von Mangansalz unter eintretenden Spannungen (Bildung von Rissen) verschwinden. — *Nickelchlorür* zeigt drei Arten wasserhaltiger Krystalle. Neben der Form des wasserärmeren Manganchlorürs und der des wasserreicheren Eisenchlorürs, welche aus concentrirterer Lösung anschiefsen, läfst sich aus verdünnterer Lösung eine noch wasserreichere Krystallwasserverbindung erhalten, welche ein beträchtliches Krystallisationsvermögen zeigt. Ueberhaupt waren die Krystalle um so gröfser, je bedeutender ihr Wassergehalt war; sämmtliche zeigten monosymmetrische Ausbildung. Mit Salmiak giebt des Nickelchlorür ähnliche Mischkrystalle wie mit Manganchlorür. — Aus *Kobaltchlorür* lassen sich ebenfalls dreierlei wasserhaltige, dem Nickelsalz, abgesehen von der Farbe, total ähnliche Krystalle erhalten; seine Mischkrystalle mit Salmiak sind ganz analog denen mit Nickelchlorür beziehungsweise Manganchlorür. — *Kupferchlorid* krystallisirt aus der sauren wässerigen Lösung in Form langer Nadeln, von denen es aber unentschieden blieb, ob sie mit den monosymmetrischen der obigen Salze identisch waren. Es wurden Krystalle beobachtet, die an einem Ende scharfkantige schiefe Endflächen besafsen und doppelbrechend waren, am anderen aber diese Eigenschaften nicht zeigten. Wurde ihre Lösung in starker Concentration erhitzt, so dissociirten sie sich. Mit Salmiak entsteht aus dem Kupferchlorid ein schön und vollkommen krystallisirendes, tetragonales *Doppelsalz*, welches mit mehr des ersteren doppelbrechende, leicht zersetzliche Mischkrystalle giebt. — Kupferchlorid bildet ferner mit Salmiak und *Eisenchlorid* Mischkrystalle von flachlinsenförmigem Habitus, deren Verhalten im polarisirten Lichte dem tetragonalen System entsprach und welche Dichroïsmus zeigten. Auch *Kupferchlorid* mit *Salmiak* und *Kobaltchlorür* gab Mischkrystalle. Bei vorherrschendem letzteren erscheinen schief abgeschnittene blaue Nadeln; später treten hellrothe salmiak-ähnliche Krystallskelette auf. — *Chlorkalium* und *Chlornatrium* geben keine Mischkry-

stalle; *Chlorammonium* krystallisirt mit *Chlorcalcium* als Doppelsalz in Formen des rhombischen Systems; auch Chlorkalium verbindet sich mit dem Calciumchlorid zu einem Doppelsalz der gleichen Formen. — *Chlorbaryum* krystallisirt wie *Chlorstrontium* in zwei Modificationen; ersteres zeigt grofse rhombische, sowie quadratische Tafeln eines wahrscheinlich wasserärmeren Salzes, wovon diese aus stark salzsaurer Lösung anschiefsen. Die wasserreichere Form des Chlorstrontiums ist hexagonal, die wasserärmere isomorph mit der quadratischen des Chlorbaryums. Beim Zusammenkrystallisiren der beiden Chloride entstehen zunächst wahrscheinlich isomorphe Mischungen von Krystallen, ähnlich den wasserärmeren von Chlorbaryum. Allein diese verwandeln sich schon beim Abkühlen, namentlich aber beim Drücken oder Ritzen, in ein Aggregat der gewöhnlichen Einzelkrystalle. — Im Anschlufs an obige Untersuchungen brachte Derselbe (1) einen Aufsatz über *Trichiten*bildung, d. h. der Bildung sehr feiner haarförmiger Krystalle oder äufserst dünner Blättchen, die sodann im weiteren Verlaufe der Krystallisation sich ihrer ganzen Länge nach gerade strecken, oder Verzweigungen bilden, so dafs Krystallbüschel in Form von Doppelpinseln erscheinen. Er erklärt diefs durch besondere Strömungen an der Spitze eines Krystalls, welche dieser sehr viel Material zuführen, wodurch der Krystall nur der Länge nach wächst, da das Dickenwachsthum durch die sich neben der Spitze befindliche, ihres Ueberschusses beraubte Lösung verhindert wird. Auf die Weise entsteht ein haarförmiges Gebilde, welches durch die Heftigkeit der Strömung gekrümmt wird u. s. w. und das in seinem Wachsthum plötzlich durch Beseitigung der Strömung aufhören mufs. Natürlich entsteht auf diese Weise eine Spannung innerhalb des Gebildes, namentlich da die neu anlagernden Moleküle die regelmäfsige Lagerung einzuhalten suchen, aber durch die gekrümmten Ausbildungen daran verhindert werden.

(1) Zeitschr. Kryst. **9**, 451.

G. Brügelmann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den *Isomorphismus* und das *Zusammenkrystallisiren* fortgesetzt. Er untersuchte die Combinationen 1) von $CuSO_4 . 5 H_2O$ mit $K_2Cr_2O_7$; 2) von $NaClO_3$ mit $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$, von NaCl mit $NaClO_3$ resp. $NaNO_3$, von $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$ mit $BeSO_4 . 4 H_2O$; 3) von NaCl mit $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ und citronensaurem Natrium ($Na_3C_6H_5O_7 . 5 H_2O$); 4) von $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ mit $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, $NaNO_3$, $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$ und $C_2H_3NaO_2 . 3 H_2O$. Es ergab sich nun, abgesehen von der früher (2) schon constatirten Thatsache, daſs ein Zusammenkrystallisiren der heterogensten Körper bei gleicher Löslichkeit (resp. unter gleichen Zuständen der Lösung) möglich sei, das Factum, daſs freilich in solchen Fällen die Zusammensetzung der *Mischkrystalle* keineswegs nach gleichen Molekülen oder einfachen Verhältnissen, sondern nach sehr wechselnden und unbestimmten Verhältnissen erfolgte. Kleine Temperaturschwankungen während der Krystallisation können übrigens groſse Störungen und zwar bis zu dem Grade hervorbringen, daſs kein Zusammen- sondern ein getrenntes Krystallisiren der Salze (Schichtkrystalle) eintritt. — Vorstehende Thatsachen faſst Brügelmann auf als Ausflüsse eines *Gesetzes von der combinirten Krystallisation;* Er findet nichts Unvernünftiges in dem Glauben, daſs eine jede Verbindung unter geeigneten Umständen in jeder nur möglichen Krystallform auftreten könne. — Gegenüber Aeuſserungen, welche Brügelmann und A. gegen O. Lehmann in obigen Betrachtungen zu Tage bringt, antwortet Letzterer (3). Aus der Discussion ist etwas Besonderes nicht hervorzuheben.

D. Klein (4) schlug vor, das Mitscherlich'sche Gesetz des *Isomorphismus* [angesichts der vielen von Marignac (5), Scheibler (6), Wyrouboff (7), Fock (8) und Ihm selbst fest-

(1) Chem. Centr. 1883, 471, 493, 507 (zusammen 16 Seiten). — (2) JB. f. 1882, 2. — (3) Chem. Centr. 1883, 705. — (4) Bull. soc. chim. [2] 39, 10; vgl. JB. f. 1882, 2. — (5) Titan-, Wolfram- und Niobfluoride, JB. f. 1865, 198 ff. sowie silicowolframs. Salze, JB. f. 1864, 220. — (6) Metawolframs. Salze, JB. f. 1861, 219. — (7) Isomorphie von Na_2SO_4 und $Na_2CrO_4 . 2 H_2O$ in den JB. nicht übergegangen; siehe auch die Erörterung, JB. f. 1879, 9. — (8) JB. f. 1881, 271 ff. (Kaliumindium- und Kaliumthalliumchlorid).

gestellten Thatsachen, wonach die *Borwolframsäure* (1) isomorph ist mit dem monobasischen borwolframs. Natrium (1) sowie der Silicowolframsäure von Marignac (2)] folgendermaßsen zu formuliren: 1) Zwei Körper sind isomorph, wenn sie die gleiche Krystallform besitzen und in allen Verhältnissen in der gleichen Form krystallisiren; 2) zwei isomorphe Körper besitzen entweder eine analoge *Constitution*, oder enthalten wenigstens in der Mehrzahl eine Gruppe von Elementen mit analoger chemischer Function (Isomorphismus der Masse). Er unterscheidet demnach zwischen einem *Isomorphismus der Constitution* und einem *Isomorphismus der Masse*, welche beide Arten indeſs auch für zwei Körper zusammenfallen können.

Gegenüber den Schluſsfolgerungen von Fock (3), daſs sowohl *unterschwefels. Thallium* als *unterschwefels. Kalium* trimorph seien, weil sie zusammen in einer besondern Form krystallisiren könnten, erinnert G. Wyrouboff (4) daran, daſs solche Schlüsse allzu gewagt seien. Es erinnert ferner an ähnliche Beobachtungen von Ihm (5), wonach rhombisches *Ammoniumtrichromat* und monoklines *Kaliumtrichromat* (6) gleichfalls zusammen und zwar hexagonal krystallisiren. Aus solchen Thatsachen ist aber nach Ihm lediglich zu schlieſsen, daſs nur eins der beiden Salze dimorph sei und daſs die intermediäre Form hauptsächlich das isomorphe Gemisch charakterisire. Auch gegen die Schluſsfolgerungen Fock's rücksichtlich der Isomorphie von *Kaliumthallium*- und *Kaliumindiumchlorid* (7), wonach Dieser angenommen hatte, daſs ein unbekanntes Thalliumsalz mit 1½ Mol. Wasser existire ($3\,KCl\,.\,TlCl_3\,.\,1^1/_2\,H_2O$?), wendet sich Wyrouboff. Er meint, daſs für diese Facta es eine Erklärung einfach nicht gäbe, ebensowenig wie die von Ihm aufgefundene Isomorphie zwischen *wasserfreiem Natriumsulfat* und Natriumchromat $Na_2CrO_4\,.\,2\,H_2O$ (8).

(1) JB. f. 1881, 288. — (2) JB. f. 1864, 220. — (3) JB. f. 1881, 271 f. — (4) Bull. soc. min. 1882, Heft 2. — (5) 1881, in den JB. nicht übergegangen. — (6) JB. f. 1881, 241. — (7) Daselbst, 273. — (8) In den JB. nicht übergegangen.

Mallard und Le Chatellier (1) haben ähnlich, wie Ersterer für den *Boracit* (2), gezeigt, dafs das *Jodsilber* einen *Dimorphismus* zeigt, wenn es einerseits bei gewöhnlicher, andererseits bei erhöhter Temperatur krystallisirt. Schon Wernicke (3) bemerkte, dafs das geschmolzene (dunkelrothe) Jodsilber beim Abkühlen auf 138° auf einmal eine Farbenveränderung nach Gelb zeigt und dafs umgekehrt beim Erhitzen des gelben Körpers bei der gleichen Temperatur ein plötzlicher Uebergang in Roth stattfindet. Lehmann (4) fand nun bereits, dafs das Jodsilber im Moment seiner Erstarrung hexagonal krystallisirt und beobachteten Sie ferner, dafs es bei gewöhnlicher nicht nur hexagonal sondern auch doppelbrechend ist, sowie dafs es (ein wenig unterschiedlich von der Beobachtung Wernicke's) bei einer höheren und zwar jeglichen höheren Temperatur als 146° stets kubisch krystallisirt und das Licht einfach bricht. Beim Uebergang von der hexagonalen in die kubische Form wird Wärme gebunden und ergab es sich nach den Messungen der specifischen Wärme für niedere und höhere Temperaturen, dafs dieselbe für 1 g Jodsilber 6,8 cal, somit für das Molekulargewicht des letzteren (234,8 g) circa 1600 cal betrug. Hiermit in Einklang stehen auch die Untersuchungen von Rodwell (5) über die *Wärmeausdehnung* des Jodsilbers, für welche bei 145,5° eine plötzliche, oberhalb und unterhalb dieser Temperatur eine allmähliche Ausdehnung beim Erwärmen resp. beim Erkalten gefunden wurde.

G. Wyrouboff (6) constatirte den *Dimorphismus* von *saurem Kaliumsulfat*. Die eine (rhombische) Form ist die gewöhnliche; die zweite *(monokline)* wird in der Weise erhalten, dafs man eine Lösung von saurem Kaliumsulfat, ohne freie Säure hinzuzufügen, langsam im Exsiccator verdunsten läfst. a : b : c = 3,2196 : 1 : 2,1842; α = 77°55′. Beobachtete

(1) Compt. rend. **97**, 102. — (2) Dieser JB. S. 9. — (3) JB. f. 1871, 151 f. — (4) In der JB. f. 1877, 4 angeführten Abhandlung. — (5) JB. f. 1876, 75 f. — (6) Sur le forme dimorphisme du sulfate acide de potasse et la forme crystalline de la misénite 1883.

Formen : (001), (010), (110), (430), (̄101), (403). Beobachtete Winkel : (110) : (110) = 112°; (110) : (001) = 100°; (̄101) : (001) = 118°. Spaltbarkeit vollkommen nach (010). Die Dichte dieses monoklinen Körpers betrug 2,245, während nach Ihm diejenige der rhombischen 2,273 beträgt (im Gegensatz zu früheren Angaben). Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene, die erste, positive Mittellinie macht mit einer Normalen auf (001) einen Winkel von 17° und mit der Normalen auf (430) einen solchen von 60°55′. $2\,H_a$ = 39°5′ roth und 37°50′ grün. Die horizontale Dispersion ist kaum zu schätzen. Mit diesem monoklinen sauren Kaliumsulfat wäre demnach der *Mesonit* identisch, ein von Scacchi (1) im Jahre 1850 beschriebenes Mineral.

Nach einer Untersuchung von E. Mallard (2) werden *doppelbrechende* Körper (*Boracit*, *Natriumsulfat*, *Salpeter*, *Aragonit*, *Perowskit*, *Blende*, *Cymophan*) durch *Wärme* folgendermaſsen verändert : 1) die Axen des Elasticitätsellipsoïds können sehr stark alterirt werden; 2) die hemitrope Structur der Krystalle kann vollkommen geändert werden, ohne daſs die Orientirung des Netzes und krystallographischen Gesetzes, die diese Hemitropien bedingen, sich ändern; 3) die Wärme kann eine Veränderung in der Symmetrie der *Molekularstructur* hervorrufen und zwar zugleich mit einer Zustandsänderung, die dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand vergleichbar ist. Bei den meisten der obenerwähnten Körper ist zwar diese Zustandsänderung nicht gänzlich, sie ist aber vollkommen umkehrbar bei *Boracit* und *Kaliumsulfat*; ersterer wird beim Erhitzen über 300° einfach brechend, beim Abkühlen unter 300° wieder doppelbrechend.

A. Kundt (3) benutzt zu Untersuchungen von Verwachsungen im *Quarz* die sogenannte Schlierenmethode (4).

(1) Misenit, JB. f. 1851, 817. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 232. — (3) Ann. Phys. [2] **20**, 688. — (4) Töpler, 1864 und 1866, in den JB. nicht übergegangen.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

In den unten bezeichneten Abhandlungen (1) werden des Längeren Vorschläge für eine einheitliche (englische) *Nomenclatur* erörtert resp. discutirt. Die zu gleicher Zeit für die Schreibweise von *Formeln* gegebenen Schemata weichen übrigens erheblich von den in letzterer Zeit im Jahresbericht üblichen ab. Vor Allem wird einer Unterscheidung der Molekülverbindungen von Structurverbindungen nicht Rechnung getragen und für die Stellung der Gruppen am Benzolkern nach der Kekulé'schen Hypothese nicht die einfache Bezeichnung mittelst eckiger Klammern adoptirt, sondern unnöthige Anhängsel gemacht *(F)*. Statt daher das Alizarin einfach $C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6H_2(OH_{[1]}OH_{[2]})$ zu schreiben, wird geschrieben $C_6H_4 : C_2O_2 : C_6H_2(OH)_2$[OH : OH = 1 : 2].

Br. Lachowicz (2) schrieb einen Aufsatz „zur *chemischen Statik*", zu welchen H. Kolbe (3) eine Bemerkung macht, auf welche eine Gegenbemerkung (4) von Ersterem folgt.

J. Moutier (5) veröffentlichte eine Abhandlung über die *chemischen Reactionen* in *Capillarräumen*. Nach Becquerel (6) verlaufen diese nämlich wesentlich anders als in gröfseren Flächen, so dafs beispielsweise, wenn man Lösungen von Kupfernitrat und Schwefelnatrium durch eine gesprungene Glasröhre trennt, sich in diesem Sprung nicht Kupfersulfid sondern metallisches Kupfer absetzt. An diese Thatsache und andere anschliefsend versuchte Moutier einen allgemeinen Ausdruck für die Kräftefunctionen (y) von chemischen Mischungen in Capillarräumen zu geben. Sei m das Gewicht der Flüssigkeit A, n dasjenige von B im homogenen System, so hat man : $y = am^2 + 2cmn + bn^2$, in welcher Gleichung a, b und c Constanten sind. Setzt man $m + n = M$, so wird $y = am^2 + 2cm(M - m) + b(M - m)^2$. Im Capillarraum ist dagegen die Kräftefunction $y' = am + \beta(M - m)$.

(1) Chem. News 42, 15, 33. — (2) J. pr. Chem. [2] 22, 154. — (3) Daselbst, 167; siehe auch daselbst, 270. — (4) Daselbst, 270. — (5) Ann. Phys. Beibl. 4, 499. — (6) JB. f. 1877, 156 f.

F. Guthrie (1) verfaſste eine Abhandlung über *Molekularconstanten*, welche wesentlich mechanischen Inhalts ist, also in den Rahmen dieses Berichts nicht paſst. Das Uebrige läſst sich im Auszuge nicht wohl wiedergeben. Der Hauptsache nach wurde die *Amalgamirung* besprochen, die metallische Diffusion von Natrium und Kalium in Quecksilber, das Verhalten von Zink, Blei und Zinn gegen Alkaliamalgam. Auch stellte Er eine Curve für die Amalgamirung auf, aus welcher hervorgeht, daſs von den obigen Metallen das Natrium die gröſste, das Zink die geringste Verwandtschaft zum *Quecksilber* besitzt, wonach ferner der Reihenfolge nach *Natrium*, *Kalium*, *Zinn*, *Blei*, *Zink* sich aus Quecksilber verdrängen.

Nach Pelopidas (2) ergiebt eine Zusammenstellung der *Radicale* in der organischen Chemie nach ihrem wachsenden Kohlenstoff-, beziehungsweise Stickstoff- oder abnehmendem Wasserstoffgehalt, daſs sie sich analog den Elementen nach der Mendelejew'schen Reihe in bestimmte Gruppen zusammenfassen lassen, welche, obschon nicht der gleichen Reihe [C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-1} u. s. w.; $N(C_nH_{2n+1})_4$] angehörend, dennoch einander in ihren Eigenschaften ähnlich sind. Beispielsweise besitzt die Gruppe $N(C_2H_5)_4$ = $N(C_nH_{2n+1})_4$ mit dem Cyan = NC_mH_{2m-2} analoge Function, sowie die Kohlenwasserstoffreste der Fettreihe C_nH_{2n+1} mit dem Benzolrest C_nH_{2n-7}.

J. Schramm (3) hat die Salze von *Kaluss* in Galizien einer näheren Prüfung unterzogen, wesentlich um zu erfahren, ob ebenso wie Böttger (4) für die Nauheimer, Hammerbacher (5) für die Staſsfurter Salze fand, auch das Vorkommen von *Thallium* neben Rubidium resp. Cäsium zu constatiren sei. Zur Abscheidung diente ihm die allgemeine Methode der fractionirten Fällung mittelst der Platindoppelsalze und zum besonderen Nachweis das Mikroskop. Im *Carnallit* fand Er Thallium und Rubidium, aber kein Cäsium; im *Sylvin*

(1) Phil. Mag. [5] **16**, 321 bis 339. — (2) Ber. 1883, 1868 (Ausz.). — (3) Ann. Chem. **219**, 374. — (4) JB. f. 1863, 185. — (5) JB. f. 1875, 192.

nichts von den letzteren beiden Elementen, jedoch unzweifelhaft Thallium, obschon wie im Carnallit nur spurenweise; im *Kainit* indefs von allen drei Elementen keine Spur. Es scheint hiernach, dafs das Thallium nur in kaliumhaltigen Mineralien vorkommt. Hiernach und nach der Aehnlichkeit des Thalliums in seinem bekannten chemischen Verhalten mit den *Alkalien*, über welche Er eine ganze Reihe Belegstellen aus der Literatur vorführt, entscheidet sich Schramm dafür, dafs das Thallium zu den Alkalimetallen gehöre.

Nach Untersuchungen von Békétoff (1) verdrängt das *Zink* sowohl *Cadmium* als auch *Kupfer* bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren mit Zinksulfat gemischten Lösungen; das *Eisen* (obschon weniger gut) verdrängt *Nickel* bei Gegenwart von Eisensulfat. Hieraus sowie aus den Resultaten, die Er bei Seinen Experimenten über die Verdrängbarkeit des Broms durch Chlor aus Bromsilber erhielt, schliefst Derselbe, dafs dieselbe nach dem Principe des Arbeitsmaximums vor sich gehe. Für die letztere Reaction besonders ist Er der Meinung, dafs, je niederer die Temperatur sei, sich um so mehr die Umsetzungen zwischen Bromsilber und Chlor nach dem Arbeitsmaximum vollzögen.

E. J. Mills und W. M'D. Mackey (2) haben auf folgende Betrachtungen hin die Grenzen der *chemischen Umsetzung* zwischen *Zink* und Schwefelsäure zu bestimmen versucht. Bezeichnet man mit y die procentische Stärke der Schwefelsäure und mit x die in ccm ausgedrückte Menge Wasserstoff, der sich bei dem Procefs entbindet, so ist $y = a + bx + cx^2$; in welcher Gleichung a, b und c zu berechnende Constanten sind. Ist $x = 0$, so wird kein Gas entbunden, es ist also auch die chemische Wirkung gleich Null und in diesem Falle wird $y = a$. Bei den in einer Tabelle zusammengestellten Versuchsresultaten wurde nun zwar in keinem Falle $y = a$ gefunden, doch ergab es sich 1) dafs wenn beispielsweise die Anfangstemperatur 0,68°,

(1) Bull. soc. chim. [2] **40**, 71 (Corresp.); Ber. 1883, 775 (Ausz.). — (2) Phil. Mag. [5] **16**, 429.

die Temperatur bei der Gasentbindung 0,82° betrug und zwischen beiden 19 Minuten verstrichen waren, dafs in diesem Falle a und y ungefähr gleich waren [y (58,42) = 58,706 — 0,010964 x — 0,000089320 x^2]. 2) Ergab es sich, dafs die Constante a bei allgemein abnehmendem y von 1 bis 9° wuchs, von 16 bis 27° abnahm, um dann auf einmal wieder bei 35° erheblich (von 55,357 auf 79,621) zu wachsen und zwar bei einer Stärke der Schwefelsäure von 54 Proc. (y). Bei einer für 0° festgesetzten Stärke der Schwefelsäure mufste für y = 79,62 eine Temperatur von 35,25° angewendet werden, um zwar nur eine schwache, aber doch deutliche Gasentbindung vor sich gehen zu lassen. Die Grenzen einer chemischen Thätigkeit sind also hiernach keineswegs in einen einfachen Zusammenhang zwischen Temperatur und Stärke (negative oder positive) des wirkenden Agenses zu bringen.

Bei Seinen (1) fortgesetzten Untersuchungen über die *Geschwindigkeit chemischer Reactionen* kam A. Potilitzin (2) zu ähnlichen Resultaten wie früher, dafs nämlich 1) auf Grund *thermochemischer Aequivalente* nur die Richtung, in welcher die vorherrschende Reaction verlaufen wird, im Voraus bestimmt werden könne, nicht aber (nach Berthelot), ob letztere ausschliefslich hiernach verlaufen beziehungsweise gar nicht stattfinden werde. 2) Dafs die bei der Wechselwirkung zweier Körper, in Gegenwart anderer reactionsfähiger Verbindungen, entstehende *Wärme*menge nicht der ganzen *Affinitäts*arbeit jener äquivalent sei; sowie 3) dafs die thermochemischen Aequivalente den Reactionsgeschwindigkeiten in den ersten Momenten proportional seien. Die entsprechenden, in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche betrafen die Einwirkung der *Bromide* von *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Magnesium*, *Calcium*, *Strontium*, *Baryum*, *Zink*, *Cadmium* auf *Chlorsilber*; von *Jodkalium* und *-natrium* auf Chlorsilber und endlich von Jodkalium auf *Bromsilber*.

(1) JB. f. 1881, 12 ff.; vgl. auch JB. f. 1882, 11 f. — (2) Ber. 1883, 3051 (Ausz.).

		Zeitdauer in Stunden																		Tage		
		2	3	3½	4	5	6	18	21	22	24	25	41½	42	48	72	96	120	125	22	34	47
AgCl gegen Brommetall; Proc. des entstandenen Bromsilbers	LiBr	80,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	NaBr	83,6	90,7	—	—	—	—	—	—	91,7	—	—	—	—	—	—	95,5	—	—	—	95,6	—
	KBr	79,8	87,4	—	—	—	—	—	—	88,2	—	—	—	—	—	91,6	—	94,2	95,4	—	—	—
	MgBr	—	—	88,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$CaBr_2$	—	—	{ 72,8 72,2	—	—	—	—	85,5	—	86,6	88,8	90,6	—	—	—	—	—	—	94,1	—	96,0
	$SrBr_2$	—	—	—	74,2	75,5	—	—	—	87,3	93,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$BaBr_2$	—	—	76,6	—	—	80,0	—	—	—	{ 94,3 94,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$ZnBr_2$	—	74,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$CdBr_2$	—	—	68,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
AgCl gegen Jodmetall	NaJ	—	—	—	—	—	—	—	—	95,3	—	—	—	95,9	—	—	—	—	—	—	—	—
	KJ	91,9	—	92,3	—	—	—	96,4	—	—	—	—	—	—	97,2	—	—	—	—	99,1	—	—
AgBr : KJ	KJ	84,3	—	88,4	—	—	—	—	—	—	{ 95,2 95,6	—	—	—	—	98,1	—	—	—	—	—	—

Nach Obigem ist einzusehen, dafs die Reactionsgeschwindigkeit bei den Metallsalzen der ersten Gruppe (nach dem Mendelejew'schen System geordnet) gröfser als bei denen der zweiten Gruppe ist. — Es zeigte sich ferner, dafs es in so fern einerlei war, ob Chlorsilber selbst mit dem löslichen Brommetall direct, oder Silbernitrat mit Chlor- + Brommetall in Anwendung kam, als in beiden Fällen eine Vertheilung des Silbers zwischen Chlor und Brom stattfand. Durch Zusammenschütteln wird übrigens die Grenze der betreffenden Reaction nach wenigen Minuten erreicht, während diefs beim ruhigen Stehen des Gemisches kaum erst nach mehreren Tagen eintritt.

W. Ostwald (1) veröffentlichte Studien zur *chemischen Dynamik*. Er untersuchte zu dem Ende, um möglichst wenig Nebenreactionen (Auflösung eines Salzes, Diffusionsvorgänge u. s. w.) zu erhalten, das Verhalten von *Acetamid* gegenüber verschiedenen Säuren beziehungsweise die Uebergangsgeschwindigkeit von NH_2 in NH_3 durch dieselben. Zu den Versuchen dienten kleine Reagensröhren, welche zu $^3/_4$ von der betreffenden Flüssigkeit angefüllt und, zur Vermeidung von Verdunstung, nach der Beschickung mit einer Schicht von 5 bis 10 mm Petroleum versehen wurden. Danach kamen sie unter Verschlufs in den Dampf von Wasser, gleich dem siedenden des Methylalkohols (65°) und zwar, mit Anwendung eines d'Arsonval-schen (2) Temperaturregulators, in ein Wasserbad mit Röhrwerk, von 6 bis 8 Litern Inhalt. Der Thermoregulator gestattete eine Constans der Temperatur bis auf $^1/_{10}$ Grad; das Wasser im Bade wurde, um Verdunstung zu verhindern, mit einer Petroleumschicht bedeckt. Nach Beendigung eines Versuchs kam das betreffende Röhrchen in Wasser von Zimmertemperatur und, nach Ausgleich der Temperatur, in das Zersetzungsgefäfs eines Azotometers (3), mit Hülfe dessen die entwickelte Menge Stickstoff aus den entstandenen Ammoniak-

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 1. — (2) JB. f. 1881, 1075. — (3) In dem JB. f. 1876, 968 erwähnten Werke von Winkler; siehe auch JB. f. 1880, 1199, 1200 und JB. f. 1881, 1234.

verbindungen gemessen werden konnte. An Säuren kamen in Anwendung: Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, *Mono-*, *Di-* und *Trichloressigsäure*, *Ameisensäure*, *Milchsäure*, *Essigsäure*, *Schwefelsäure*, *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Aepfelsäure*, *Bernsteinsäure*, *Citronensäure*; endlich Phosphorsäure sowie Arsensäure. Aus den vielen, sorgfältig zusammengesetzten Tabellen, die hier nicht mitgetheilt werden können und in welchen die im Azotometer entbundene Menge Stickstoff (welcher letzterer nach verschieden, in Minuten angegebenen Zeiten der Versuchsdauer aus dem Präparate entstand) angegeben sind, geht allgemein Folgendes hervor: Die Umbildung des Acetamids in *essigs. Ammonium* unter dem Einflufs verschiedener Säuren stellt sich dar als ein ausgesprochener Fall von sogenannter *prädisponirender Verwandtschaft*, da der chemische, in Rede stehende Procefs wesentlich zwischen NH_3 und Wasser erfolgt und die anwesende Säure erst später das Ammoniumacetat eventuell weiter zersetzt. Indefs geht die Umsetzung des Amids mit Wasser allein überaus langsam vor sich, während bei Anwesenheit einer Säure ziemlich rasch und derart die Reaction sich vollzieht, dafs ihre Geschwindigkeit abhängig ist von der Temperatur, der Verdünnung und der Natur des „prädisponirenden" Stoffes; unter sonst gleichen Bedingungen zeigte es sich, dafs die Reaction um so rascher erfolgte, je stärker die verwendete Säure war. Dies ist erklärlich auf Grund der Vorstellungen von Pfaundler (1), wonach ein Stoff, der im Stande ist, mit einem Zersetzungsproduct eines gröfseren Moleküls (der ursprünglichen Verbindung) eine sehr stabile Verbindung zu bilden, kräftiger zersetzend wirken mufs, als ein solcher, der diefs zu thun nicht im Stande ist; da nach dieser Hypothese zugleich vorausgesetzt wird, dafs die Atome eines Moleküls sich nicht in Ruhelage befinden. — Stellt man die Werthe für die Gleichung $\frac{y}{a-y} = Ct$, in welcher t die Zeit, y die in der Zeit t umgesetzte Menge von a (der

(1) JB. f. 1867, 26.

wirksamen Masse zu Anfang der Reaction, welche der zweiten Masse b, weil mit äquivalenten Mengen gearbeitet wurde, gleichgesetzt werden kann) und C eine Constante bedeutet, zusammen: so lassen sich dieselben einer Curve auftragen. Der theoretische Umsetzungsvorgang gemäfs der Gleichung $\frac{y}{a-y} = Ct$ zeigte hierdurch an, dafs für *Salz-*, *Salpeter-* und *Bromwasserstoffsäure* im Laufe des Vorgangs ein *beschleunigendes Moment* zur Wirkung kam. Dieses wird in der That bedingt durch die Gegenwart des neutralen Ammoniaksalzes, welches während der Reaction sich bildet und bei dessen Anwesenheit in bestimmten Fällen die einbasischen Säuren zur stärkeren Wirksamkeit veranlafst werden. Für *Trichloressigsäure* ergab sich indefs eine innerhalb der Fehlergrenzen mit der Normalcurve völlig zusammenfallende Punktreihe, während die anderen oben erwähnten Säuren Reihen aufwiesen, welche auf eine im Laufe des Vorgangs eintretende verzögernde Wirkung hindeuteten. Letztere Eigenthümlichkeit, die wesentlich bei der Umsetzung des Acetamids mit den schwachen organischen Säuren eintrat, läfst sich vielleicht durch die Bildung saurer Ammonsalze erklären, vielleicht auch durch die Tendenz zur Bildung von Säureamiden. Bei den Curven für die zweibasischen Säuren zeigte es sich, dafs erst in der zweiten Hälfte der Reactionszeit eine Verzögerung der Reaction stattfand, welches Factum durch die Bildung eines sauren Ammonsalzes erklärt wird. Aehnliches findet bei den dreibasischen Säuren statt. — Der Einflufs der *Temperatur* für 65 resp. 100° auf den Charakter der Curven ist fast gleich Null, wenigstens bei den einbasischen Säuren; bei den zwei- und dreibasischen Säuren zeigte sich im zweiten Theil der Curve die Neigung abzusteigen, entsprechend einer Verzögerung der Reaction; woraus zu schliefsen ist, dafs steigende Temperatur die Bildung *saurer Salze* befördert. — Die relativen *Geschwindigkeiten* der Umsetzung des Acetamids mit den bezeichneten Säuren sind, wenn man der Salzsäure die Geschwindigkeit 1 giebt, folgende:

	65°		100°	
	Geschwindigkeit	Affinität	Geschwindigkeit	Affinität
Salzsäure . . .	1,0000	100	1,0000	100
Salpetersäure . .	0,9588	98	0,9327	97
Bromwasserstoffsäure .	0,9748	98	0,9690	98
Trichloressigsäure . .	0,6893	80	—	—
Dichloressigsäure . .	0,1663	40,8	—	—
Monochloressigsäure .	0,01687	13,0	—	—
Ameisensäure . .	0,002663	5,16	0,002330	4,83
Milchsäure . . .	0,002628	5,13	0,002340	4,85
Essigsäure . . .	0,0005466	2,34	—	—
Schwefelsäure . .	0,4283	65,4	0,3532	59,4
Oxalsäure . . .	0,05086	22,6	0,04199	20,5
Weinsäure . . .	0,005844	7,61	0,005360	7,32
Aepfelsäure . . .	0,002184	4,67	—	—
Bernsteinsäure . .	0,000658	2,55	0,0006244	2,50
Citronensäure . .	0,001608	4,01	0,001612	4,01
Phosphorsäure . .	—	—	0,001284	3,58
Arsensäure . . .	—	—	0,001244	3,53.

Die Zahlen sind erhalten durch Division der jeder Säure zukommenden Zeit in die der Salzsäure zugehörigen. Um nun auf Grund derselben die *Affinitätsgröfsen* zu bestimmen, bediente sich Ostwald der Guldberg-Waage'schen (1) Theorie der Massenwirkung und Seiner früheren (2) Betrachtungen, wonach Er fand, dafs die Affinitätsgröfsen sich verhalten wie die *Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten der durch sie verursachten Reactionen,* so dafs die Gleichung gilt : $\frac{k}{k'} = \frac{a^2}{a'^2}$. Die so erhaltenen Quadratwurzeln sind neben den Geschwindigkeiten in der obigen Tabelle zusammengestellt.

In einer Fortsetzung obiger *dynamisch-chemischer* Versuche hat W. Ostwald (3) sich mit der „prädisponirenden" *Verwandtschaft* befafst, welche Säuren gegen Lösungen von *Essigsäure-Aethyl-* und *-Methyläther* ausüben, indem sie dieselben sehr rasch in ihre Componenten zerlegen. Obschon die bei

(1) JB. f. 1879, 22. — (2) Vgl. namentlich JB. f. 1877, 28. — (3) J. pr. Chem. [2] 28, 449 bis 495.

dieser Reaction verwendete Säure selbst keine Veränderung erleidet und eine vorübergehende Bildung von Chlormethyl sich nicht erweisen läfst, so scheint doch die Verwandtschaft zwischen Salzsäure und Methylalkohol für den Zersetzungsprocefs bestimmend zu sein. Ist der in einem Zeitelement dt zersetzte Antheil dx nach Guldberg und Waage (1) proportional dem Product der aufeinander wirkenden Massen und bezeichnet a die (unverändert bleibende) Menge der Säure sowie b die (um x abnehmende) Menge des Esters, so resultirt für die Einwirkung das Differenzial: $dx/dt = c \cdot a\,(b - x)$ beziehungsweise das Integral $-\log(b-x) = cat - \log b$ oder $\log b - \log(b-x) = cat$, in welchem c eine Constante bedeutet. Aus sorgfältigen Beobachtungen ergab sich zunächst für Methylacetat, dafs diese Gleichung sehr genau den Zersetzungsverlauf darstellte. Um die Gröfse b zu bestimmen, ist zwar theoretisch eine unendlich lange Zeit erforderlich; es läfst sich aber praktisch als Regel annehmen, dafs in einer Zeit, die zehnmal so lang als die der halben Zersetzung ist, der Endzustand innerhalb der Fehlergrenzen erreicht ist. Was die Zeit t betrifft, so mufs, da die Zersetzung (des Methylacetats) bei Gegenwart der Säure offenbar noch nicht im ersten Moment der Berührung vor sich geht, für dieselbe eine Correction Δ eintreten. Der Werth derselben fällt um so weniger gegenüber t ins Gewicht, je länger die Versuchsdauer, und um so mehr, je kürzer dieselbe währt. Die obige Gleichung erhält danach die Form: $\log b - \log(b-x) = ac \cdot t\,(1 - \Delta)$. Es ergab sich nun, dafs wenn in einem Zeitraum von $t = 15$ bis 540 Minuten $\Delta = 1$ (einer Minute) gesetzt wurde, der mittlere Versuchsfehler am geringsten war; die derart gefundenen Gröfsen zeigten sich ferner unabhängig von der Natur der Säuren (Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure wurden angewendet); es ist also bei gleicher ursprünglicher Estermenge auch die Menge der zersetzten Stoffe die gleiche. Bleiben c und a unverändert, wird also dieselbe Säure in der gleichen Menge verwendet, so folgt daraus die

(1) JB. f. 1879, 22.

Proportionalität von x und b, da sich nämlich die obige Gleichung auch $\log \frac{b}{b-x} = act$ oder auch $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = act$ schreiben läfst. Die Richtigkeit dieser Ableitung wurde an Versuchen mit Methylacetat und Salzsäure geprüft, aus welchen resultirte, dafs die Proportionalität zwischen b und x keine strenge war. Der Mittelwerth der Constanten zeigte sich bei abnehmender Estermenge verringert, statt unverändert zu bleiben; b und x nehmen zwar gleichzeitig mit steigender Verdünnung des Esters zu, allein b rascher als x. — Der Einflufs des Verdünnungsmittels zeigte sich als sehr erheblich. Wurde statt mit Wasser mit einem unwirksamen Körper: Aceton verdünnt, so wird die zersetzte Estermenge sehr herabgedrückt, so dafs b bis auf die Hälfte des nach obiger Gleichung gegebenen Werthes sinkt; ein Resultat, wonach anscheinend ein bestimmter, von der Menge des Acetons unabhängiger Antheil des Esters aufser Wirkung gesetzt wäre. Sehr viel complicirter wurde der Vorgang, als statt des Acetons Methylalkohol in Anwendung kam, wesentlich derart, dafs der zersetzte Antheil Ester noch mehr als vorhin, nämlich auf $^1/_5$ hinuntersank; verwendete Er Aethylalkohol, so wurde sogar die allgemeine Zersetzungsformel ungültig. Letztere Thatsache erklärt sich leicht daraus, dafs die bei der Zersetzung des Methylacetats frei werdende Essigsäure wieder auf den zur Verdünnung dienenden Alkohol wirkt. — Was die *Geschwindigkeit* der Reaction betrifft, so haben die oben genannten Säuren, sowie Jodwasserstoff wenig Einflufs darauf; für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zeigte sich bei steigendem Atomgewicht eine geringe Abnahme in der Geschwindigkeit. Auch Chlorsäure und Salpetersäure üben mit der Salzsäure (die als normal = 100 gesetzt wurde) fast den gleichen Einflufs aus; dagegen war es anders mit der Schwefelsäure, namentlich gegenüber den organischen *Sulfosäuren*. Während letztere von der Salzsäure kaum abweichende Reactionsgeschwindigkeiten zeigten, erschien der Werth für Schwefelsäure fast auf die Hälfte reducirt. Diefs erklärt sich indefs dadurch, dafs die letztere Säure als zwei-

basische gegenüber den Sulfosäuren nur mit ihrem Aequivalent $= {}^1/_2 H_2SO_4$ in Berechnung gezogen wurde. Einbasische *organische Säuren* übten im Allgemeinen eine sehr schwache Wirkung auf den Verlauf der Reaction aus; von den Säuren der Fettreihe zeigte sich die *Trichloressigsäure* (Geschwindigkeitsconstante = 68,2 gegenüber Salzsäure = 100) am wirkungsvollsten, und allgemein ergab sich, dafs ihre *„katalysirenden“* Wirkungen in Parallele mit ihren *Affinitäts*constanten zu stellen sind. Auch zwei- sowie dreibasische organische Säuren haben gegenüber den einbasischen sehr kleine Geschwindigkeitsconstanten. Von den untersuchten und in folgender Tabelle nebst den obigen zusammengestellten besafs die *Oxalsäure* den gröfsten Werth (17,46 gegenüber HCl = 100):

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlorwasserstoff . .	100	100	98	97,9	100
Bromwasserstoff . .	89,3	99,1	—	99,0	94,9
Jodwasserstoff . .	96,3	98,1	—	—	—
Salpetersäure . . .	91,5	95,7	100	100,0	110
Chlorsäure . . .	94,4	97,2	—	99,8	103,6
$^1/_2$ Schwefelsäure . .	54,66	73,93	66	74,2	70,0
Methylschwefelsäure .	100,74	100,37	—	—	—
Aethylschwefelsäure .	98,67	99,38	—	—	—
Propylschwefelsäure .	97,96	98,98	—	—	—
Isobutylschwefelsäure .	97,06	98,53	—	—	—
Amylschwefelsäure . .	95,88	97,82	—	—	—
Aethylsulfosäure . .	97,88	98,94	—	—	—
Isäthionsäure . . .	97,75	98,87	—	—	—
Benzolsulfosäure . .	99,09	99,54	—	—	—
Ameisensäure . . .	1,310	11,49	3,9	12,90	2,59
Essigsäure . . .	0,345	5,87	1,23	7,35	1,05
Propionsäure . . .	0,304	5,51	1,04	—	—
Buttersäure . . .	0,299	5,47	0,98	—	—
Isobuttersäure . . .	0,268	5,18	0,92	—	—
Monochloressigsäure .	4,30	20,8	7,0	21,3	5,1
Dichloressigsäure . .	23,04	48,0	33	48,8	18,3
Trichloressigsäure . .	68,2	82,6	80	89,9	64,2
Milchsäure . . .	0,901	9,49	3,3	18,3	4,1
Oxyisobuttersäure . .	0,921	9,60	—	—	—
Trichlormilchsäure . .	6,90	26,3	—	—	—

	I.	II.	III.	IV.	V.
Brenztraubensäure	6,70	25,9	—	—	—
Oxalsäure	17,46	43,0	—	—	—
Malonsäure	2,87	16,9	—	—	—
Bernsteinsäure	0,496	7,04	1,45	9,30	2,05
Aepfelsäure	1,181	10,86	2,82	12,05	5,05
Weinsäure	2,296	15,15	5,2	14,16	(?) 4,62
Traubensäure	2,296	15,15	—	—	—
Citronensäure	1,635	12,79	—	14,44	3,06.

Die Columne I enthält die Geschwindigkeitsconstanten, II die Quadratwurzeln derselben, III die „volumchemischen" Affinitätsconstanten (1), IV und V die Resultate einer Untersuchung über die Auflösung des *Calciumoxalats* in den betreffenden Säuren mit $^1/_{10}$-Normallösungen (IV) oder mit normalen Lösungen (V). Die erhaltenen Zahlen nähern sich ziemlich den unter I und II resp. III (für V) rubricirten.

P. Spindler (2) hat den Nitrirungsprocefs des *Benzols* sowie einiger seiner Derivate von allgemeinen theoretischen Gesichtspunkten aus studirt, namentlich auch angesichts des Guldberg-Waage'schen (3) Gesetzes der Massenwirkung, da der Nitrirungsprocefs als nicht umkehrbar anzusehen ist. Zu dem Ende wurde 1) das Verhältnifs der in gleichen Zeiten durch verschieden concentrirte Säuren gebildete Menge Nitroproduct; 2) der Grad der Verdünnung von Salpetersäure, bis zu welchem man herabsteigen darf, um nach einiger Zeit noch nachweisbare Mengen Nitroproduct zu erhalten; 3) der Einflufs der Zeit und 4) der Temperatur auf den Procefs festgestellt. An Salpetersäure kamen zur Anwendung eine Säure von 1,527 (enthaltend 98,98 Proc. HNO_3), ferner eine solche von 1,500 (enthaltend 91,25 Proc. HNO_3) sp. G., sowie Verdünnungen der letzteren Säure zur Anwendung. Bei der Nitrirung wurde mit Eis gekühlt und ein Ueberschufs der Säure (das 4- bis 6fache) für die Bildung von *Mononitrobenzol* angewendet, um gröfsere Verdünnung (durch Austreten von Wasser bei der Reaction) zu vermeiden. Später geschah die Einwirkung selbst einerseits

(1) JB. f. 1878, 27 ff. — (2) Ber. 1883, 1252. — (3) JB. f. 1879, 22.

bei Zimmertemperatur während 1, 10 oder 150 Tage, andererseits auf dem Wasserbade während 10, 30 oder 120 Stunden und zwar stets im geschlossenen Rohr. Nach der Operation gießt man Wasser zum Rohrinhalt hinzu, bestimmt das Volum des abgeschiedenen Oels, trocknet mit Chlorcalcium und analysirt endlich den Gehalt an NO_2 nach Limpricht (1) derart, daß man das unverbrauchte Zinnchlorür mittelst Jod- oder Permanganatlösung festsetzt. Als Resultat, welches mit Zahlenwerthen in Tabellen im Originale belegt ist, ergab sich aus den Versuchen allgemein, daß man mit einer verdünnteren Säure nach längerer Zeit den gleichen Effect erzielt als mit concentrirterer in kürzerer. Indeß scheint eine Grenze zu existiren für eine Säure, bestehend aus 10 ccm Salpetersäure von 1,500 specifischem Gewicht und 50 bis 100 ccm Wasser. Diese gab selbst nach 120 Stunden im Wasserbade gar kein Nitrirungsproduct. Die Ursache hiervon ist nicht darin zu suchen, daß das Wasser etwa die Wirkung der Säure durch Zersetzung des *Nitrobenzols* aufhebt. Denn es gelang weder nach 720stündigem Erhitzen auf 100°, noch 25stündigem auf 125°, noch 6 bis 7stündigem auf 200° durch ein doppeltes Volum Wasser auch nur eine Spur von Nitrobenzol zu zersetzen. — Aus dem Gesammtverhalten des Benzols gegen Salpetersäure geht endlich hervor 1) daß die Masse (Concentration der Säure) auf die Nitrirung in ganz ähnlicher Art einwirkt, wie auf Reactionen nach umkehrbaren Processen; 2) daß eine Erklärung ihres Einflusses durch die der Theorie von Guldberg-Waage zu Grunde liegende Annahme zweier gleichzeitig stattfindender, einander entgegengesetzter Umsetzungen *nicht* zulässig ist.

N. Menschutkin (2) beschäftigte Sich mit Untersuchungen über die gegenseitige Verdrängung der *Basen* in den *Lösungen* ihrer neutralen *Salze* und wurden zu dem Zwecke zunächst *Anilin*verbindungen untersucht. Von diesen kamen zur

(1) JB. f. 1878, 829. — (2) Compt. rend. **96**, 256, 848, 881; Ber. 1883, 815; Bull. soc. chim. [2] **40**, 188 (Corresp.).

Anwendung : das *Chlorhydrat*, das *Nitrat* und *Acetat*. Anilin selbst zeigt in wässeriger oder alkoholischer Lösung keine alkalische Reaction (mit Rosolsäure oder Phenolphtaleïn (1)); bringt man daher zur Lösung eines seiner Salze eine stärkere Base, so giebt sich nicht eher Alkalinität kund, als bis sämmtliches Anilin ausgetrieben ist. Die betreffenden Basen waren : Kali-, Natron-, Barythydrat, Ammoniak und *Triäthylamin*; es zeigte sich 1) nicht nur, daſs bei homogenen Systemen die Verdrängung des Anilins aus seinen Salzen durch eine äquivalente Menge der genannten Basen eine vollkommene war, sondern 2) auch, daſs es gleichgültig war, welche Massen von Anilinsalz + freiem Anilin der Einwirkung unterworfen wurden. Ob 1 Mol. Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure mit resp. 1 oder 4 oder 8 Mol. Anilin in Lösung sich befanden, stets wurde die äquivalente Menge Anilin des Anilinsalzes durch die stärkere Base in Freiheit gesetzt und zwar sowohl in wässeriger als alkoholischer Lösung. Dieſs steht in Widerspruch mit der älteren Theorie Berthollets der *Massenwirkung*; man kann in Folge dieser Thatsache mittelst Phenolphtaleïn als Indicator (1) eine *Titrirung* des *Anilins* in seinen Salzen nach obiger Art vornehmen. — Auch das *Triäthylamin* läſst sich in analoger Art titriren, allerdings mit dem Unterschiede, daſs man nicht in wässeriger, sondern alkoholischer Lösung zu operiren hat, da wässerige Triäthylaminsalzlösungen sich mit Phenolphtaleïn färben, also alkalische Reaction zeigen. Zur Untersuchung über die Verdrängung des Triäthylamins aus seinen Salzen bediente sich Menschutkin daher alkoholischer Lösungen des Chlorhydrats und des Acetats sowie einer wässerigen Kali- resp. einer alkoholischen Natronlauge (4 g NaOH in 1 Liter 95 procentigen Alkohols). Bei Anwendung der Kalilauge muſs indeſs dem Triäthylaminsalz soviel Alkohol hinzugefügt werden, daſs zu Ende der Analyse 4 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Lauge vorhanden sind. Auch beim Triäthylamin ergab sich auf diese Weise, daſs die Verdrängung desselben durch Kali oder Natron eine totale

(1) JB. f. 1880, 674.

war und ferner ergab sich, dafs bei obigen Bedingungen die chemische Masse des Triäthylamins gar keinen Einflufs auf dessen Verdrängung ausübte. Indefs wäre es möglich, dafs diefs dennoch geschähe bei Abänderung der Versuchsbedingungen, da durch die Gegenwart einer genügenden Menge Wasser die Verdrängung des Triäthylamins durch die Alkalien wirklich partiell wird. — Ferner kann auch *Ammoniak* mittelst Phenolphtaleïn unter Zusatz von Alkohol titrirt werden. Eine wässerige, durch Phenolphtaleïn gefärbte Lösung der Base entfärbt sich völlig nach Zusatz von 3 Vol. Alkohol (95° Tr.); in Folge dessen kann man die Zersetzung von Ammoniaksalzen in alkoholischer Lösung durch Kali oder Natron mittelst Phenolphtaleïn genau ermitteln : es tritt auch hierbei eine totale Verdrängung des Ammoniaks durch die Alkalien ein. Man bedient sich zu dem Ende wie bei Triäthylamin einer alkoholischen Natron- oder einer wässerigen Kalilauge, letzterer unter den oben angegebenen Bedingungen. Ein Ueberschufs von Alkali läfst sich, wie auch in den obigen Fällen, leicht durch Salzsäure zurücktitriren (die Versuche wurden von Ihm am Bromhydrat, Nitrat und Acetat ausgeführt). Wurde der Masse ein genügendes Quantum Wasser hinzugefügt, so ergab sich wie bei Triäthylamin keine totale, sondern nur eine partielle Verdrängung des Ammoniaks. Auch mit Baryt und zwar in absolut-alkoholischer Lösung liefs sich das Ammoniak wenigstens aus dem Bromhydrat total verdrängen; beim Ammoniumacetat ergaben sich indefs Schwierigkeiten. In der absolut-alkoholischen Lösung des letzteren bringt nämlich ein Tropfen Baryumalkoholat zunächst eine Färbung, sogleich darauf aber unter Entfärbung einen Niederschlag von Baryumacetat hervor. Man mufs daher bei diesem Versuch regelmäfsig die Bildung des Niederschlags vor dem Zusatz neuer Mengen Baryumalkoholat abwarten. Die geringste Menge Wasser vereitelt indefs die Reaction. Aehnlich ist das Verhalten von Ammoniumnitrat. — *Methyl-* und *Aethylaminsalze* gaben keine glatten Resultate.

E. Donath und J. Mayrhofer (1) haben, ausgehend von

(1) Ber. 1883, 1588.

dem Gedanken, dafs die *Atomvolumina* A/D jene relativen Räume vorstellen, innerhalb welcher die Atombewegungen (Wärme und chemische Bewegung) stattfinden; dafs mithin, je gröfser diese Räume sind, auch die lebendige Kraft der Atombewegung, d. h. die *Affinität* eine gröfsere sein wird — den Quotienten aus Atomvolum durch *Atomgewicht* von einer Reihe Verbindungen untersucht. Letzterer ist aber nichts anderes als der reciproke Werth der Dichte = 1/D (A/D/A = 1/D); es scheint daher, dafs dieser in gewissen Beziehungen zu der Affinität stehen wird. Nach der Gröfse des Werthes 1/D ordnen sich nun thatsächlich die Elemente nach ähnlichen Gruppen an, wie nach der Gröfse ihres Atomgewichts, wie folgende Tabelle lehrt:

Elemente	$\frac{1}{D} \cdot 100$	Elemente	$\frac{1}{D} \cdot 100$	Elemente	$\frac{1}{D} \cdot 100$
Lithium	168,3	Cadmium	11,7 bis 11,5	Antimon	14,98
Wasserstoff	186 bis 161	Nickel	11,5 bis 11,2	Niob	13,5 bis 15,9
Kalium	115,6-114,2	Kupfer	11,2 „ 11,16	Tellur	16,01 „ 16,39
Natrium	102,8-101,5	Silber	9,59 bis 9,41	Arsen	17,4
Rubidium	65,96	Blei	8,79 bis 8,73	Vanadin	18,1
Calcium	64,5bis 63,37	Thallium	8,91 bis 8,44	Jod	20,21
Magnesium	57,3 bis 58,5	Ruthenium	8,77	Selen	20,8 bis 23,5
Beryllium	47,6	Palladium	8,77	Kohlenstoff (Diamant)	28,5 „ (63,7*)
Strontium	39,34	Rhodium	8,27		
Aluminium	33,7 bis 32,6	Quecksilber	7,38	Brom(flüssig)	33,6
Baryum	25	Uran	5,45	Bor	37,3
Zirkonium	24,1	Gold	5,19 bis 4,82	Silicium	40,2
Gallium	16,9	Platin	4,72	Schwefel	48,9 bis 51,1
Chrom	14,7	Iridium	4,72	Phosphor(gewöhnlicher)	54,7
Zink	14,46	Osmium	4,69 bis 4,67		
Mangan	14,01-13,87	Wolfram	5,49 bis 5,85	Chlor(flüssig)	72,4
Indium	13,49	Wismuth	10,18 „ 10,20	Sauerstoff (flüssig)	119
Eisen	12,8	Molybdän	11,5		
Kobalt	11,7 bis 11,1	Zinn	13,71	Fluor (unbekannt)	?

*) Dieser Werth wäre derjenige für organischen Kohlenstoff.

Die nach Obigem entstehende Reihe ist nun freilich mit der nach der Atomgewichtsgröfse nicht identisch, doch zeigt sie allerdings, dafs chemisch ähnliche Elemente sehr häufig nahezu das gleiche *specifische Volum* besitzen. Auch auf Beziehungen

zwischen *Verbrennungswärme* und specifischem Volum macht Derselbe aufmerksam (1).

W. Müller-Erzbach (2) lieferte eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Elemente *Schwefel*, *Selen*, *Phosphor*, *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Bor*, *Arsen*, *Zinn*, um zu zeigen, dafs das „Verhalten der als *allotropisch* bezeichneten Modificationen der *Elemente* allgemein einen neuen Beweis für den Satz liefere, dafs die Lebhaftigkeit des chemischen Processes in directer Abhängigkeit sich befinde von der bei demselben möglichen Erniedrigung des Schwerpunktes (? *F.*) der einwirkenden Massen." Allgemein verbinden sich bekanntlich obige Elemente mit anderen um so leichter, je geringer ihr *specifisches Gewicht* ist. — Derselbe (3) hat weitere (4) Beobachtungen über die nach dem Grundsatze der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische *Verwandtschaft* bei *selens.* und *chroms. Salzen* gemacht. Danach erhält man für die zunehmende Verwandtschaft der Metalle nach der zunehmenden Verringerung des Gesammtvolums in den selens. Salzen die Reihenfolge Rb, K, Na, Ba, Pb, Ag, Tl, in den chroms. Salzen K, Na, Ba, Pb, Ag. Nach den Dichtigkeitsverhältnissen wird auch die Affinität der *Chromsäure* von der der *Selensäure* übertroffen. — Derselbe (5) zieht aus einer Untersuchung über die Beziehung zwischen *Dichte* und *Verwandtschaft* bei den *Metalloïden* sowie einigen Metallen folgende Schlüsse : 1) Nach der Dichte der Verbindungen haben *Phosphor*, *Bor* und *Silicium* zum *Chlor* eine gröfsere Verwandtschaft als zum Brom. 2) Nach den Volumverhältnissen findet man in Uebereinstimmung mit dem bekannten Verhalten der Verbindungen für *Sauerstoff* die Verwandtschaft des Chlors erheblich schwächer als die des *Jods*. 3) *Kali* und *Natron* erfahren bei ihrer Neutralisation mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure thatsächlich eine Con-

(1) Vgl. diesen JB. : Müller-Erzbach (Thermochemie). — (2) Ann. Chem. **218**, 113. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 563 ; ausführlicher : Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin 1883, 36. — (4) JB. f. 1879, 21 ; f. 1880, 14 ; f. 1881, 21. — (5) Ann. Chem. **221**, 125.

traction, die indefs bei Gegenwart gröfserer Wassermengen verdeckt werden kann.

W. Spring (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung fester Körper durch *Druck* nunmehr auch auf chemische Individuen : *Arsenverbindungen* ausgedehnt. Unterwirft man *Zink*feile nach dem Mischen mit pulverförmigem *Arsen* in dem Verhältnifs As_2 : Zn_3 (3) einem Druck von 6500 atm, so wird zwar beim ersten Male eine homogene Masse resp. Verbindung nicht herbeigeführt. Feilt man indefs den erhaltenen Block wieder zu einem feinen Pulver und comprimirt dieses von Neuem unter dem angegebenen Druck, so erhält man in der That die Verbindung von *Arsenzink (Zinkarsenid)* als eine homogene, metallisch glänzende, unter dem Mikroskop ein blätterig krystallinisches Gefüge zeigende glänzende Masse, die sich völlig im Uebrigen wie die Verbindung As_2Zn_3 verhält. — Ganz analog stellt man *Arsenblei (Bleiarsenid)* As_2Pb_3 durch zweimaliges Pressen dar. Auch der so erhaltene Block zeigte unter dem Mikroskop eine blätterig krystallinische Construction. — Zinn und Arsen vereinigen sich leicht nach obiger Art zu *Arsenzinn (Zinnarsenid)* As_4Sn_3, einer weifsen, metallisch glänzenden spröden Masse von blätteriger Structur, die mit Salzsäure Arsenwasserstoff entbindet unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzen, ein anderes Zinnarsenid vorstellenden Rückstandes. — *Arsencadmium (Cadmiumarsenid)* As_2Cd_3 entsteht erst nach drei Pressungen der Componenten. Dasselbe ist in seiner Zusammensetzung nicht identisch mit einer durch Schmelzen erhaltenen *Verbindung*, dem die Formel As_2Cd_{12} zukommt; wie diese zeigt es übrigens eine schwarze, metallisch glänzende Masse. — Kupfer und Arsen vereinigen sich erst nach 8 wiederholten Pressungen resp. Pulverungen zu *Arsenkupfer (Kupferarsenid)* der Formel As_2Cu_3, eine homogene, grauweifse metallglänzende Verbindung. Leichter (nach viermal wiederholter Pressung) erhält man die

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 5, 229; Ber. 1883, 324. — (2) JB. f. 1878, 63; f. 1880, 82; f. 1882, 1356. — (3) In den Belg. Acad. Bull. [3] 5, 232 steht Zn_2As_3.

Körper As_2Cu_6 und As_2Cu_{12}, von analoger Beschaffenheit. — Aehnlich wie Kupfer verhält sich Silber gegen Arsen unter Druck; es lassen sich die *Arsensilber*verbindungen *(Silberarsenide)* der Formel $AsAg_3$ und $AsAg_6$ erhalten; spröde homogene, metallglänzende, bläulichgraue Massen. — Pulverförmiges *Arsen* selbst scheint sich nur sehr schwierig durch Druck in das krystallinische Metalloïd verwandeln zu können.

Derselbe (1) machte Mittheilungen über die Bildung von *Sulfiden* durch Druck (2). — Beim Zusammendrücken eines Gemisches aus Metallfeilspähnen und gepulvertem Schwefel bemerkt man, obschon Verbindung eintritt, fast keine Temperaturerhöhung, was indeſs gegenüber der bekannten Erscheinung der Wärmeentbindung bei chemischen Verbindungen deshalb weniger ins Gewicht fällt, weil 1) nach einer einzigen Pressung das betreffende Sulfid noch nicht völlig gebildet wird und 2) der betreffende zu den Versuchen dienende Metallcylinder ein guter Wärmeleiter ist. Unter einem Druck von 6500 atm gelangte Er nach sechsmaliger Wiederholung des Comprimirens von fein zerschnittenem *Magnesium* mit gepulvertem Schwefel in äquivalenten Verhältnissen (derart, daſs der erste beziehungsweise die folgenden Blöcke von Neuem pulverisirt und gepreſst wurden) wirklich zur Darstellung von *Schwefelmagnesium* (vielleicht einem Polysulfid). — Analog erfolgt die Vereinigung von Schwefel und *Eisen* bei vier Pressungen; das entstandene *Schwefeleisen* wurde zur besonderen Prüfung in einem geschlossenen Rohr erhitzt, wobei es einfach schmolz, aber keine Feuererscheinung zeigte; ein Beweis, daſs in der That kein Gemisch von Eisen und Schwefel vorlag. — *Schwefelcadmium* erhält man schon nach drei Pressungen aus den Componenten als gelblich-graue, aber nicht rein gelbe Masse. — Schwefel konnte mit *Aluminium* nur unvollständig durch Druck vereinigt werden; es entstand vielleicht ein *Polysulfid*; mit *Wis-*

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **5**, 492; Ber. 1883, 999; Bull. soc. chim. [2] **39**, 641; Chem. News **48**, 66 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1878, 63; f. 1880, 82; f. 1882, 1856.

muth erhält man dagegen schon nach zwei Pressungen homogenes *Schwefelwismuth*. — Noch leichter als letzteres bildet sich *Schwefelblei*; Schwefel und *Silber* reagiren dagegen erst nach 6 bis 8 Pressungen chemisch aufeinander zu einer schwarzen, an der Oberfläche grau-metallischen Masse mit blätterigem Bruch. — *Schwefelkupfer* entsteht nach drei Pressungen aus den Componenten; auch diefs Product giebt wie Schwefeleisen beim Erhitzen weder Wärme noch Licht aus; ein Beweis für seine chemische Homogenität. — Ganz analog entsteht *Schwefelzinn* (SnS_2) von graugelblicher Farbe, das sich in Schwefelnatrium völlig auflöst; *Schwefelantimon* bildet sich schon nach zwei Pressungen als grauschwarzer Block. — Vollständig negative Resultate ergaben die Versuche für die Vereinigung von Schwefel und *rothem Phosphor* sowie die von ersterem mit *Kohlenstoff* (mit Alkohol ausgewaschenes Ofenschwarz); es scheint hieraus mit Sicherheit hervorzugehen, dafs sowohl rother Phosphor als amorpher Kohlenstoff *polymere* Verbindungen der entsprechenden Elemente, nicht sogenannte allotropische Zustände derselben sind. Indem sie sich mit sich selbst zu der polymeren Verbindung vereinigten, verloren sie Anziehungskräfte resp. die Beweglichkeit ihrer Atome, welche sonst dem Schwefel gegenüber zur Geltung gekommen wären. Selbst der amorphe Kohlenstoff ist hiernach nur ein allotropischer (polymerer) Zustand des Kohlenstoff-Elements. — Derselbe (1) hat gegenüber den negativen Resultaten, welche E. Jannettaz, Neel und Clermont (2) bei Wiederholung Seiner Versuche über die Bildung krystallinischer Körper durch Druck (3) erhielten, Seine früheren Experimente im Laboratorium von Friedel, auf Dessen Veranlassung obige Herren Ihre Versuche anstellten, wiederholt und zwar in Gegenwart Derselben, welche somit die Resultate nunmehr bestätigen konnten. Indessen meint C. Friedel (4), dafs keineswegs der Zustand, den Spring als

(1) Ber. 1883, 2833; Bull. soc. chim. [2] 40, 520. — (2) Bull. soc. chim. [2] 40, 51. — (3) JB. f. 1880, 82; f. 1882, 1356. — (4) Bull. soc. chim. [2] 40, 526.

einen *krystallinischen* ansieht, von Ihm allgemein als ein solcher betrachtet werden könne. Er sieht vielmehr die meisten der von Spring comprimirten Körper nur als zusammengeschmolzen, nicht als zusammenkrystallisirt an.

In einem sehr lesenswerthen Aufsatze, betitelt : über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, besonders des *Schwefels*, plädirt C. W. Blomstrand (1) für die Vierwerthigkeit des letzteren Körpers. Er ist der Ansicht, dafs, wie sich $\overset{III}{N}$ zu $\overset{V}{N}$ gegenüber Wasserstoff resp. Sauerstoff verhält, so auch $\overset{II}{S}$ zu $\overset{IV}{S}$ im gleichen Sinne und dienten Ihm für $\overset{IV}{S}$ folgende Thatsachen als Stütze. Schüttelt man eine Lösung von *Kaliumplatinchlorür* mit (2 Mol.) *Aethylsulfid*, so fällt eine gelbe schwere Verbindung der Formel $Pt[(C_2H_5)_2S]_2Cl_2$ aus, die Er mit dem Namen *α-Platosäthylsulfinchlorid* bezeichnet. Dieser Körper ist wie die übrigen Haloïdverbindungen des Platosäthylsulfins in Wasser so gut wie nicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwieriger, in Schwefelkohlenstoff leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Im Uebrigen zeigt er hochgelbe kurze Prismen vom Schmelzpunkt 81°. Das entsprechende *Jodid* ist roth gefärbt; es krystallisirt wie das Chlorid am besten aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff. Letzteres ist ziemlich beständig, so dafs es beim vorsichtigen Erhitzen fast unverändert sublimirt werden kann. Auch Sauerstoffsalze konnten von diesem *Platosäthylsulfin* bereitet werden. Das *Sulfat* $Pt[S(C_2H_5)_2]_2SO_4 . 7 H_2O$ läfst sich in grofsen, deutlich ausgeprägten Krystallen erhalten. Das *Nitrat* sowie das Phosphat trocknen freilich über Schwefelsäure nur zu einer syrupsdicken Flüssigkeit ein, während das *Nitrit* schwerlöslich ist und weifse kleine Krystalle vorstellt. (Hiernach wäre aber entweder das Platin als sechswerthig, oder es wären die entsprechenden Verbindungen als Molekülverbindungen folgendem Schema gemäfs aufzufassen : $[(C_2H_5)_2S]_2 . PtCl_2$ resp. $[(C_2H_5)_2S]_2 . PtSO_4$ *F.*). Bringt man das *(α-)Platosäthylsulfin-*

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 161 bis 198.

chlorid mit weiteren 2 Mol. Aethylsulfid nebst viel Wasser zusammen, so scheint anfänglich das Ganze zu einer homogenen schmierigen Masse sich zu vereinigen; allein dieſs ist nur scheinbar, da nach etwa 24 Stunden das Aethylsulfid sich wieder absondert unter Entstehung einer darunter befindlichen schwach gelben Lösung, welche zwar Platosäthylsulfinchlorid, aber ein *isomeres* des obigen : *β-Platosäthylsulfinchlorid* enthält. Dasselbe bildet blaſsgelbe groſse dünne Tafeln vom Schmelzpunkt 106°. Unter der Annahme, daſs dennoch bei seiner Entstehung anfänglich ein Doppelsalz des *α*-Platosäthylsulfinchlorids mit Schwefeläthyl entstehe, welches sich später wieder in dieses und *β*-Platosäthylsulfinchlorid spalte, würde jenes die Formel $Pt[S(C_2H_5)_2]_4Cl_2$ besitzen. Blomstrand drückt nun die Isomerie des *α*- und *β*-Chlorids durch folgende zwei und zwar deshalb unverständliche Formeln aus, weil man aus diesen nicht ersehen kann, welche resp. Sättigungscapacität dem Platin darin, bei Aufrechthaltung der Vierwerthigkeit des Schwefels, zukommt beziehungsweise ob und in welcher Weise sie als Molekülverbindungen zu gelten haben (*F.*). Das *α*-Chlorid, welches nunmehr als *Platosemidiäthylsulfinchlorid* bezeichnet wird, erhält hiernach die Formel $Pt[S(C_2H_5)_2 . S(C_2H_5)_2 . Cl]Cl$, während Er das *β*-Chlorid, das den Namen *Platosäthylsulfinchlorid* schlechthin bekommt, durch die Formel $Pt[S(C_2H_5)_2 . Cl]_2$ ausdrückt. — Auch scheinen analoge Methyl- und Propylverbindungen zu existiren, während bei Anwendung von Amylsulfid ein gelbes, völlig unlösliches *Platoschwefelamyl* $Pt(SC_5H_{11})_2$ entstand (Pt und S je zweiwerthig ? *F.*).

Auf eine theoretische Abhandlung von F. Flawitzky (1), betreffend die chemische Wechselwirkung der elementaren *Atome*, kann hier wegen der (wenigstens im Auszuge behandelten) rein hypothetischen Anschauung, in welcher sie sich bewegt, nur hingewiesen werden.

(1) Ber. 1883, 3046 (Ausz.).

Die Abhandlung von F. W. Clarke (1) über die Wiederberechnung der *Atomgewichte* ist auch in einem anderen Journal (2) ausführlich erschienen.

Die Abhandlung von A. Butlerow (3), welche die Besprechung der von Schützenberger (4) gefundenen *chemischen Anomalien* (Nichtconstanz der *Atomgewichte*) zum Gegenstand hat, ist ausführlich an einem anderen Orte (5) erschienen. — Vorstehenden Ansichten zufolge hat M. Gerber (6) von Neuem (7) die Prout'sche Hypothese in Erwägung gezogen. Wenn wirklich die Atomgewichte Schwankungen (wenn auch innerhalb kleiner Grenzen) unterliegen können, so ist kein Grund vorhanden anzunehmen, daſs die *Atomgewichte* der *Elemente* nicht eine natürliche, wohl charakterisirte Gruppe bilden sollten. Er stellt vier Divisoren auf für resp. O = 16 und O = 15,96, und zwar d_1, d_2, d_3, d_4 in folgenden Werthen :

	O = 15,96	O = 16
$d_1 = H^{10}/_{13}$	= 0,7678	0,76923
$d_2 = 2H$	= 1,995	2,00
$d_3 = H^{25}/_{16} = H(^5/_4)^2$	= 1,5586	1,5625
$d_4 = H^5/_4$	= 1,246875	1,25.

Es stellen nun nach Ihm sämmtliche Atomgewichte ganze Zahlen dar, wenn man sie mit einem dieser Divisoren behandelt; beziehungsweise die Multiplen dieser letzteren mit ganzen Zahlen geben unsere heutigen Atomgewichte. Jeder Divisor ferner entspricht ziemlich gut einer natürlichen Gruppe der Elemente nach Mendelejeff. Die entsprechende von Ihm zur Erhärtung Seiner Ansichten gegebene Tabelle kann hier der überaus hypothetischen Art obiger Constanten wegen *(F.)* nicht wohl mitgetheilt werden, ebensowenig etwas bezüglich der Schwierigkeiten, einige Elemente in diese Hypothese einzureihen. — Auch

(1) JB. f. 1881, 6 f. — (2) Chem. News **47**, 275; **48**, 3, 17, 32, 42, 52, 68, 78, 91, 103, 115, 158, 165, 177, 198, 210, 221, 231, 258, 268, 275, 289. — (3) JB. f. 1882, 4. — (4) Daselbst. — (5) Bull. soc. chim. [2] **39**, 263; Chem. News **47**, 187 (Ausz.). — (6) Bull. soc. chim. [2] **39**, 562. — (7) Vgl. JB. f. 1881, 7.

J. P. Cooke (1) bespricht die mögliche Veränderlichkeit der chemischen Constanten (Atomgewichte). Er erinnert an eine bereits im Jahre 1855 von Ihm (2) veröffentlichte Arbeit, in welcher Er direct die Nichtconstanz der elementaren Atomgewichte in Berücksichtigung gezogen habe.

B. Brauner (3) fand das Atomgewicht des *Tellurs* bei O = 16 im Mittel zu 125 (zwischen 124,94 und 125,4). Das vom Selen nach umständlichen Methoden befreite Metall behandelte Er mehrere Male in einer Wasserstoffatmosphäre, wodurch Er es in schönen Krystallen erhielt. Um das Tellur zur Bestimmung in Tellurigsäureanhydrid ohne Verlust umzuwandeln, bediente Er sich mehrerer höchst complicirter Apparate; sodann diente Ihm zur Controle die Verbindung $(TeO_2)_2SO_3$, ein basisches *Sulfat*, welches Er darstellte und das als ein sehr beständiges Salz sich erwies. Endlich bewirkte Er noch die Synthese des *Tellurkupfers* Cu_2Te, ausgehend von einer bestimmten Menge Tellur. — Nach den älteren, ohne Einhalten der erwähnten Vorsichtsmaſsregeln ausgeführten Methoden erhielt Brauner für das Tellur Zahlen, die zwischen 126,63 und 127,56 schwankten.

Die Bestimmung des *Atomgewichts* von *Antimon* (4) ist auch neuerdings wieder und zwar von J. Bongartz (5) zur Ausführung gekommen und zwar mittelst Schwefelantimon, in welchem nach der Methode von Classen (6) der Schwefel durch Wasserstoffsuperoxyd bestimmt wurde. Zu dem Zwecke stellte Er zunächst metallisches *Antimon* auf die Weise dar, daſs er reines Chlorantimon (durch fractionirte Krystallisation aus dem minder reinen Salz gewonnen) mit Schwefelammon zersetzte und das Product elektrolysirte. Das erhaltene Metall wurde mit Wasser und sodann Alkohol ausgewaschen, durch Schmelzen mit Natriumcarbonat von Spuren anhängenden

(1) Sill. Am. J. [3] **26**, 310; Chem. News **48**, 208. — (2) In der JB. f. 1854, 284 erwähnten Abhandlung. — (3) Ber. 1883, 3055 (Ausz.). — (4) Vgl. namentlich JB. f. 1879, 17, 286; f. 1880, 5, 388; f. 1881, 3. — (5) Ber. 1883, 1942. — (6) Dieser JB. : analytische Chemie.

Schwefels befreit, der Regulus mit Salzsäure gewaschen, mit Seesand abgerieben, getrocknet und pulverisirt. Danach kam es direct mit einer conc. Lösung von Schwefelkalium zur Ueberführung in Sulfid in der Wärme zusammen, sodann nach erfolgter Auflösung (und Behandeln der letzteren zum Ueberfluſs mit Schwefelwasserstoff) mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, wodurch das reine Schwefelantimon niederfiel. Durch die Masse wurde nun zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs Luft geleitet, diese abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen. Die Zersetzung des Schwefelantimons mit Wasserstoffsuperoxyd geschah in dem von Classen (1) beschriebenen Apparat. Hierdurch ergab sich als Mittel aus 12 Bestimmungen Sb = 120,193; eine Zahl, die sich also in Uebereinstimmung mit der von Schneider (2) sowohl als von Cooke (3), im Gegensatz aber zu der von Keſsler (4) befindet.

T. S. Humpidge (5) bemerkt in Seinen Untersuchungen über *Beryllium*, daſs für dessen *Atomgewicht* eine Analogie mit anderen Elementen nicht in Betracht kommen könnte, sondern lediglich seine specifische Wärme oder die Dampfdichte einer seiner Verbindungen. Für die Bestimmung der *specifischen Wärme* bediente Er sich im allgemeinen des Regnault'schen Apparats mit einer durch eine elektrische Anwendung bedingte Modification, mittelst welchem *Silber* die Zahl sp. W. = 0,05600 (Kopp's Zahl) ergab. Das angewendete Beryllium war aus dem Chlorid bereitet und enthielt, obschon es nach Ihm wahrscheinlich das reinste (?) des bis jetzt dargestellten war, doch noch 4,71 Proc. Berylliumoxyd, 1,32 Proc. Eisen und Spuren von Silicium. Dasselbe ergab sp. G. = 0,4316 (6) mit einem mittleren Fehler von 0,4316. Die wahre specifische Wärme ist hiernach wahrscheinlich gleich 0,4453, wonach das Atomgewicht = 9,1 wäre, also etwa $^2/_3$ des bisher angenommenen

(1) Dieser JB. : analytische Chemie. — (2) JB. f. 1880, 5. — (3) JB. f. 1881, 3. — (4) JB. f. 1879, 17. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 35, 137; Chem. News 47, 181. — (6) Vgl. Nilson und Petterson, JB. f. 1880, 4.

(13,8). — Demgegenüber bemerkt J. E. Reynolds (1), dafs Seine (2) frühere Bestimmung der spec. Wärme des Berylliums des geringen Platingehalts des betreffenden Präparats wegen genauer als die von Humpidge sei. Auch führt Reynolds aus, dafs bei Annahme des Atomgewichts für Beryllium = 9,2 (beziehungsweise 9,1; Oxyd = BeO) dieses Element eine Ausnahmestellung gegenüber sämmtlichen anderen einnehmen würde. — Humpidge (3) hält Seinerseits an dem niederen Atomgewicht für Beryllium fest und glaubt vielmehr an eine Ausnahme desselben in Rücksicht auf das Dulong-Petit'sche Gesetz. — Hierauf erfolgt noch eine Antwort von J. E. Reynolds (4).

P. T. Clève (5) hat sich mit neuen (6) Untersuchungen über das Atomgewicht des *Lanthans* befafst und zwar veranlafst durch die Mittheilungen von Brauner, welcher anfangs (7) in Uebereinstimmung mit Ihm dasselbe gleich 138,88 bestimmte, später (8) aber zu 138,28 umänderte. Zu dem Ende wurden ungefähr $1^1/_2$ kg der aus den Mineralien (Orthit von Arendal, Cerit, Gadolinit, Keilhauit) ausgefällten rohen Oxyde von Lanthan + Didym, Cerium und Thorium in die Nitrate verwandelt und diese zunächst zur partiellen Zersetzung erhitzt. Hierdurch werden Cerium und Thorium beim späteren Behandeln mit Wasser als unlöslich völlig abgeschieden und fällt man danach mit sehr verdünntem Ammoniak den Rest der Basen fractionsweise (in sieben Fractionen) aus. Die letzte Fraction enthielt fast reines Lanthan; sie wurde in das Sulfat verwandelt und aus den letzten Krystallisationen das Oxyd ausgefällt, welches in der salpeters. Lösung keine Spur Didym im Spectrum zeigte. Nach der von Neuem bewirkten Umwandlung dieses Oxyds ins Sulfat ergab sich aus 5 fractionirten Krystallisationen desselben eine gute Uebereinstimmung des Oxydge-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 248; Chem. News **47**, 251. — (2) Glucinium, JB. f. 1877, 95. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 358; Chem. News **47**, 297. — (4) Chem. News **48**, 9. — (5) Bull. soc. chim. [2] **39**, 151. — (6) JB. f. 1874, 257. — (7) JB. f. 1882, 284. — (8) In der JB. f. 1882, 285 erwähnten Abhandlung.

halts. Wurde SO_3 = 80 gesetzt, so resultirte daraus für das *Atomgewicht* des Lanthans die Zahl 138,22, übereinstimmend mit der obigen Zahl von Brauner; wurde indeſs nach Clarke's (1) Berechnungen S = 31,984 und O = 15,9633 gesetzt, so ergab sich für Lanthan das Atomgewicht 138,019 ± 0,0246. Das Lanthan mit dem höheren Atomgewicht war daher didymhaltig, welches auch daraus folgt, daſs eine nachweislich Didym enthaltende Fraction die Zahl La = 138,69 ergab. Eine höhere Zahl kann auch dadurch gefunden werden, daſs es 1) sehr schwierig ist, aus dem Sulfat die freie Schwefelsäure ohne Dissociation fortzuschaffen, daſs 2) das Lanthanoxyd ein wenig Sauerstoff bei dunkler Rothgluth absorbirt, welchen es bei heller Rothgluth wieder verliert. — Zur Bestimmung des Atomgewichts von *Didym* benutzte Er (2) die Mutterlaugen von den nach Obigem bewirkten Krystallisationen des Lanthansulfats. Dieselben wurden mit Oyalsäure gefällt, durch Glühen des Oxalats ins Oxyd verwandelt, sodann wurde dieses in Salpetersäure gelöst und danach mit Ammoniak fractionirt gefällt. Die ersteren Oxyde (1 bis 6) dieser im Ganzen 12 Fractionen fällte Er von Neuem, zunächst mit Oxalsäure, sodann verdünntem Ammoniak fractionirt aus. Auf diese Weise lieſs sich endlich ein Oxyd mit constantem Atomgewicht erhalten. Aus diesem wurde mit Zugrundelegung von SO_3 = 80 berechnet Di = 142,33; mit Annahme von S = 31,984 und O = 15,9633 (3) indeſs folgte Di = 142,124.

P. T. Clève (4) führte eine neue (5) Atomgewichtsbestimmung des *Yttriums* aus, deren Resultat übrigens in Widerspruch mit den Angaben von F. W. Clarke (6) steht, obschon Er Dessen (7) Zahl für Schwefel bei der Berechnung zu Grunde legte. Die Bestimmung geschah derart, daſs fast reine salpeters. Yttererde mit Oxalsäure fractionirt gefällt wurde und die letzte Fraction, deren Molekulargewicht constant blieb, benutzt. Aus

(1) JB. f. 1881, 7. — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 287. — (3) Clarke, JB. f. 1881, 7. — (4) Bull. soc. chim. [2] **39**, 120; vgl. auch JB. f. 1882, 15. — (5) JB. f. 1873, 268. — (6) JB. f. 1881, 7. — (7) Daselbst.

dieser bereitete er das Sulfat, aus welchen das Atomgewich gleich 88,9 oder bei Annahme von $SO_3 = 80$ gleich 89,02 be rechnet wurde.

J. Dewar und A. Scott (1) bedienten sich zur Bestim mung des *Atomgewichts* von *Mangan* mit Vortheil des *Silbe permanganats* $AgMnO_4$, welches leicht aus heifsem Wasse krystallisirt, kein Krystallwasser einschliefst, sehr beständi und nicht im Geringsten hygroskopisch ist. Durch seine ge ringe Löslichkeit kann es ferner mit Leichtigkeit von Veru reinigungen mittelst Umkrystallisiren befreit werden. Man stel es einfach aus Kaliumpermanganat und Silbernitrat dar, kan es aber zuverlässiger in völliger Reinheit bereiten aus Baryun permanganat, welches mit Silbersulfat zu zersetzen ist. Hie durch kann kein Silbernitrat in die Verbindung kommer welches derselben ziemlich hartnäckig anhaftet. Um das Silbe permanganat zu reduciren, behandelt man es mit Wasserstof welcher es zu einem Gemenge von Ag + MnO macht. D Operation geschah anfänglich in einem Kolben aus Hartsgla zunächst in einem Strome von Luft, sodann von Wasserstc bei Rothgluth, bis das resultirende Gemisch von Silber ur Manganoxydul ein constantes Gewicht besafs; allein hierb zeigten die einzelnen Proben grofse Differenzen. Besser ur gut gelang die Bestimmung des Mangans aus diesem Salz dur diejenige des Silbers, welches auf die Art zu bewerkstellige war, dafs das Silberpermanganat in Salpetersäure aufgelö wurde, ein reducirendes Agens (schweflige Säure, salpetrig Kalium, ameisens. Natrium) hinzukam und später das Silb mit Bromkalium gefällt wurde. Letzterer Prozefs geschah a die Weise, dafs zuförderst das Bromsalz bis nicht ganz z völligen Ausfällung dem reducirten Permanganat hinzugefü und der Rest des Silbers mit einer bestimmten Lösung v Bromkalium (1,19 mg auf 1 g Lösung) genau im gelben Lich titrirt wurde. Bei Anwendung von schwefliger Säure a Reductionsmittel fielen die Resultate etwas zu hoch aus; so

(1) Lond. R. Soc. Proc. 35, 44; Chem. News 47, 98.

ergab sich für O = 16 und Ag = 107,93 [Stas'scher Werth (1)] das Atomgewicht des Mangans aus sechs Versuchen im Mittel = 55,038.

Die Abhandlung von Cl. Zimmermann (2) über das *Atomgewicht* und die *specifische Wärme* des *Urans* ist auch in ein anderes Journal (3) übergegangen.

C. Marignac (4) theilte einige neuere Untersuchungen über *Atomgewichte* mit. Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Wismuth* bediente Er sich des käuflichen Subnitrats, welches Er auf die Weise von Arsen befreite, daſs Er es in möglichst wenig Salpetersäure löste, so daſs ein Theil (und zwar eventuell das in conc. Wismuthlösung fast unlösliche arsens. Wismuth) zurückblieb. (Es fand sich indeſs, daſs arsens. Wismuth nicht vorhanden war.) Mit Wasser wurde sodann aus der Lösung das basische Nitrat gefällt und zwar zu drei Antheilen derart, daſs zunächst der mit wenig Wasser entstandene, danach aus dem Filtrat der mit mehr, und endlich nach dem Verdampfen des letzteren der durch neuen Wasserzusatz abgeschiedene Niederschlag gesammelt wurde. Sodann kam ein jeder Antheil des basischen Nitrats nach der Ueberführung durch Glühen in Oxyd in einem Rohr mit sorgfältig gereinigtem Wasserstoffgas derart zur Reduction, daſs in einer verschlossenen Röhre nur soviel Wasserstoff hinzutreten konnte, als genau für die Reduction erforderlich war; das entstandene Wasser wurde zugleich gesammelt und gewogen. Hiernach berechnete sich im Mittel aus sechs Versuchen (zwei Versuche für jeden Antheil des basischen Nitrats) das *Atomgewicht* des Wismuths zu Bi = 208,6; eine Zahl, welche mit der älteren, von Schneider (5) gegebenen (208) nahezu übereinstimmt. Auch eine zweite Bestimmung, mit Hülfe des Wismuthsulfats, brachte ein ähnliches Resultat. Dieses Sulfat wurde aus dem Oxyd durch Auflösen in Salpetersäure und Verdampfen mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuſs bereitet. Zu dem Zwecke verwendete Er einen

(1) JB. f. 1867, 17. — (2) JB. f. 1882, 16. — (3) Monit. scientif. [3] **13**, 244. — (4) Arch. ph. nat. [3] **10**, 5, 193. — (5) JB. f. 1851, 355.

Apparat, durch welchen ein Luftstrom ging und der derart anfänglich erhitzt wurde, dafs das Wasser nicht ins Kochen kam. Später nach dem Austrocknen erhöht man die Flamme langsam und vorsichtig, bis sämmtliche Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Danach stellt man das gewonnene Sulfat über Schwefelsäure zum Trocknen hin und mufs endlich von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure anrühren und austrocknen. Das auf die Weise gewonnene Resultat war Bi = 208,16. — Die Bestimmung des Atomgewichts von *Mangan* geschah durch anfängliche Ausfällung als Oxalat, sodann Verwandeln desselben durch Glühen in ein unbestimmtes Oxyd (hauptsächlich Mn_3O_4), Reduction des letzteren mittelst Wasserstoff zu Manganoxydul und Ueberführen des Oxyduls in Sulfat. Für die Reduction ist es nöthig 1) das Oxyd vor Einführung in die Reductionsröhre sehr stark zu erhitzen, 2) gegen Ende der Operation das Glasrohr so heftig als möglich zu erhitzen, 3) den Apparat so lange mit dem Wasserstoffentwickler in Berührung zu lassen, bis er völlig erkaltet ist. Nach der Wägung läfst man direct das Oxydul in das Platingefäfs fallen, in welchem die Auflösung in Schwefelsäure vor sich geht, sodafs das Gewicht des ersteren durch Zurückwägen des leeren Rohrs festgestellt wird; danach verdampft, trocknet und erhitzt man das Sulfat bis nahe zur Rothgluth. Auch bei dieser sorgfältigen Operation werden dennoch etwas zu hohe Resultate aus dem Grunde erhalten, weil eine schwache Oxydation des Sulfats, die sich durch Braunfärbung kund giebt, sich nicht vermeiden läfst. Eine Correction ist allerdings mittelst einer titrirten Lösung von Oxalsäure anzubringen, welche das höhere Oxyd reducirt (Erkennung durch Verschwinden der Braunfärbung); allein diese bringt auch wieder den gleichen Fehler hinein, weil während der Titrirung wieder Luft hinzutreten kann und man den Endpunkt der Reaction nicht rasch genug ersieht. Im Mittel aus 7 Versuchen wurde derart Mn = 55,07 gefunden, eine Zahl, welche so gut wie identisch ist mit dem allgemein angenommenen Atomgewicht 55. — Betreffs des *Atomgewichts* von *Zink* wurde zu-

nächst festgestellt, dafs Axel Erdmann bei Seinen (1) früheren Bestimmungen, wodurch Er zur Zahl 65 für dasselbe kam, dadurch einen Fehler beging, dafs Er nicht vermuthete und damals auch nicht vermuthen konnte, es könne das Zinknitrat (das Er in Oxyd überführte) selbst beim starken anhaltenden Glühen noch stickstoffhaltig sein. Diefs ist indefs nach Marignac der Fall, welcher mit einém solchen Oxyd eine zwar schwache, jedoch deutliche Jodstärkereaction erhielt. Erhitzt man letsteres aber länger und intensiver, so läuft man Gefahr, eine *Dissociation* desselben herbeizuführen. Marignac ging, um diefs zu vermeiden, von reinem Zinksulfür aus, das Er in Salpetersäure löste, mit Oxalsäure fällte und von Neuem durch Auflösen mittelst jener ins Nitrat verwandelte. Dieses überführte Er nach Erdmann durch Glühen in das nicht ganz reine Oxyd und letzteres durch Verdampfen mit Schwefelsäure ins Sulfat (nach den oben für Wismuth angegebenen Vorsichtsmafsregeln), erhielt aber dadurch ein ungünstiges Resultat, da es nicht gelang, ohne Zersetzung den Ueberschufs von Schwefelsäure aus dem Sulfat fortzuschaffen. Er analysirte daher das aus dem Oxyd erhaltene *Chlorkalium-Chlorzink* $ZnCl_2 . 2 KCl$, zu welchem Zwecke Er das Chlorkalium aus reinem Kaliumchlorat bereitete. Zur Reinigung des Doppelsalzes liefs Er dasselbe in einem Trichter über einer Flasche, welche mit jenem unter einer Glocke neben Wasser stand, zerfliefsen und erhielt durch Ablaufenlassen der Mutterlauge ein durchaus reines Salz, in welchem das Chlor nach dem Trocknen mittelst eines sorgfältig gereinigten Luftstroms in einem Apparate, der später langsam bis auf 300° erhitzt wurde, genau bestimmt werden konnte. Auf die Weise stellte Er die Zahl 65,05 für Zn fest, also die gleiche, welche trotz ungenügend sorgfältiger Operation auch Erdmann (oben) fand. Es zeigte sich indefs bei näherer Prüfung, dafs in 100 Thln. des Doppelsalzes in Wahrheit von dem Körper $ZnCl_2 . 2 KCl$ nur 97,99 Proc. und ein Ueberschufs von 2,01 Proc. Chlorzink vorhanden waren. Angesichts dieser

(1) Pogg. Ann. 62, 611.

Thatsache bestimmte Er auch das Zink in dem Doppelsalze und führte endlich auch eine Analyse des einfach getrockneten umkrystallisirten ursprünglichen Doppelsalzes aus; woraus das *Atomgewicht* Zn = 65,29 bis 65,33 als Mittel aus im Ganzen 8 Versuchen resultirte; eine Zahl, welche dem wahren sehr nahe kommen dürfte. — Endlich wurde auch das Atomgewicht des *Magnesiums* von Ihm revidirt. Die am meisten Vertrauen verdienende Zahl von Marchand und Scheerer (1) : Mg = 24 konnte nach Ihm deshalb doch nicht völlig exact sein, weil deren Arbeiten sich auf die Analyse von natürlich vorkommendem Carbonat beziehen, zumal Scheerer selbst später (2), nachdem Er anfänglich dasselbe als kalkfrei angesehen hatte, Kalk darin nachwies. Marignac führte die Bestimmung des Atomgewichts von Magnesium durch Synthese seines Sulfats aus, welches Er aus dem Oxyd bereitete. Letzteres kann durch Glühen des Carbonats, Nitrats oder auch Sulfats mit der Vorsicht gewonnen werden, dafs man bei möglichst hoher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Namentlich beim Nitrat ist diese Vorsicht geboten, da dieses die letzten Spuren salpetriger Säure überaus schwer verliert. Bei der nun folgenden Auflösung des geglühten Magnesiumoxyds in Schwefelsäure mufs man in der Wärme operiren, aber auch in diesem Falle erfolgt dieselbe sehr langsam. Nach völliger Lösung verdampft man und entfernt die überschüssige Schwefelsäure mittelst des oben für Mangan angegebenen Apparats. Uebrigens mufs für Magnesiumsulfat höher (bis zur beginnenden Rothgluth) erhitzt und die Operation verlängert werden. Das so gewonnene Sulfat läfst sich danach durch vorsichtiges, allmählich gesteigertes Glühen leicht wieder ins Oxyd zur Controlbestimmung überführen. Ausgegangen wurde im Uebrigen von einem Magnesiumoxyd des Handels, welches zunächst durch Auswaschen mit Wasser von Spuren Schwefelsäure befreit, danach in nicht ganz zureichender Menge Salpetersäure gelöst, von etwas kieselsäurehaltiger Magnesia abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak von einer

(1) JB. f. 1850, 299. — (2) JB. f. 1859, 133 f.

Spur Eisen vorsichtig abgetrennt und endlich nach erneuertem Filtriren mit ein wenig oxals. Ammoniak versetzt wurde. Durch die letztere Operation entstand kein Niederschlag, wonach man freilich nicht auf völlige Abwesenheit von Kalk zu schliefsen hat. Aus der Masse entfernt man sodann das Ammoniumsulfhydrat durch Aufkochen, die Oxalsäure im kommenden Filtrat durch ein wenig Salpetersäure und führt das danach resultirende reine Magnesiumnitrat zu Antheilen durch Glühen in Oxyd über. Dieses mufs dann noch einmal in Salpetersäure (welche Spuren von Kieselsäure und vielleicht auch Thonerde zurückläfst) aufgelöst sowie später abermals geglüht werden. Die so erhaltenen Proben werden dann ins Nitrat resp. Sulfat verwandelt sowie auch derart ins Carbonat, dafs man das Oxyd in Wasser mit Hülfe eines Kohlensäurestroms auflöst und die Lösung durch Hitze zu dem einfachen kohlens. Salz zersetzt. Aus den drei Salzen war dann nach Obigem das Oxyd resp. aus diesem das Sulfat zu bereiten. Dreizehn Proben für die Ueberführung in Oxyd und sodann in Sulfat aus dem Nitrat, Sulfat und Carbonat ergaben als Mittel für Magnesium Mg = 24,38; zwölf Proben ferner für die gleiche Operation, die aber zum Ausgangsmaterial käufliches (zum Theil durch Krystallisation, zum Theil durch fractionirte Fällung mit Alkohol, zum Theil endlich durch Krystallisation aus schwach schwefelsaurer Lösung gereinigtes) Sulfat hatten, lieferten ebenfalls für Ueberführung ins Oxyd und sodann wieder ins Sulfat die Zahl 24,37 im Mittel für Mg.

Nach H. Baubigny (1) lassen sich die *Sulfate* der *Metalle* am besten zur Bestimmung Ihres Atomgewichts verwenden. (Vgl. diesen JB. Marignac S. 39 ff.) Um aber mit Zuversicht eine Dissociation derselben zu vermeiden, bedient man sich eines Heizbades von Schwefel, auf welches ein Rohr aufsitzt, das die Substanz einschliefst, welche letztere in einem mit Helm versehenen Platingefäfs sich befindet. Durch das Schwefelbad ver-

(1) Compt. rend. 97, 854, 906, 951, 1369; Chem. News 48, 232, 243, 257.

meidet man Ueberhitzung sowie Aufspringen der Masse, ohne dafs sonst der Procefs benachtheiligt würde; einige Sulfate verlieren indefs selbst bei der so erzeugten hohen Temperatur (440°) sehr langsam den Ueberschufs von Säure. Zur Feststellung der *Atomgewichte* nachfolgender Elemente ging Er aus von O = 16 und S = 32,074. Reines *Kupfer*sulfat bereitete Er sich durch Behandeln mit Schwefelsäure von künstlichem *Atakamit* ($CuCl_2 . 3CuO . 1^1/_2H_2O$), welches letztere auf die Weise dargestellt wurde, dafs Er eine ammoniakalische Kupferlösung nach dem Versetzen mit Kochsalz durch Essigsäure fällte. Das ausgefallene Salz reinigt man durch Krystallisation. Es gab nach dem Trocknen in oben angegebener Weise und danach Calcination, bei der Temperatur des schmelzenden Goldes einen Betrag Kupferoxyd, wonach sich das Atomgewicht des *Kupfers* berechnet zu Cu = 63,458 wenn S = 32,074, und Cu = 63,468 wenn S = 32. — In analoger Weise wurde für die Bestimmung des Atomgewichts von *Zink* verfahren; es war a) Zn = 65,400 wenn S = 32,074, und Zn = 65,364 wenn S = 32; sowie b) Zn = 65,416 wenn S = 32,074, und Zn = 65,342 wenn S = 32 war. — Nickelsulfat wurde für die Feststellung des Atomgewichts von *Nickel* aus dem käuflichen Nitrat gewonnen, durch Versetzen mit Ammoniak nebst etwas Ammoniumcarbonat, Abfiltriren von etwas Eisen, Erhitzen zur Austreibung des Ammoniaks, Neutralisiren mit Schwefelsäure und Erhitzen des mehrfach umkrystallisirten Doppelsalzes auf dunkle Rothgluth. Das so gewonnene Nickelsulfat mufs indefs noch mit wenig Wasser behandelt, welches letztere zunächst die verunreinigenden Sulfate von Kupfer und Zink auflöst, und sodann zur völligen Reinigung in Lösung von letzteren nach dem Versetzen mit Essigsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden. Das derart erhaltene Sulfat mufs nun noch von Kobalt befreit werden; zu dem Ende verdampft man nach Hinzufügen von Salpetersäure, um die Bildung von Sulfid zu verhindern, die Lösung zur Trockne, calcinirt, löst das Oxyd in Salpetersäure, fügt Kaliumacetat im grofsen Ueberschufs sowie Natriumnitrit hinzu, läfst zehn Tage hindurch stehen, filtrirt danach vom Kobalt ab,

verdampft das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure (zur Entfernung von Nitrit und Acetat) und verwandelt in das ammoniakalische Oxalat, welches das Nickel in dieser Form völlig rein zurückläfst. Um indefs zum Ueberflufs noch eine Reinigung vorzunehmen, zersetzt man das Oxalat durch Glühen, nimmt in Schwefelsäure auf, trocknet das Sulfat nach Obigem im Schwefelbade und führt es auf die Weise in Sulfid über, dafs man in Wasser löst (70 g Sulfat in 1 Liter Wasser), die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, eine halbe Stunde verschlossen stehen läfst, von der geringen Menge entstandenen Sulfürs abfiltrirt, von Neuem mit Schwefelwasserstoff sättigt und auf 100° erhitzt. Das ausfallende Sulfür (a) ist durchaus rein, krystallinisch und an der Luft unveränderlich. Aus der Mutterlauge läfst sich dann noch das gleiche Sulfür (b) nach der Entfernung der entstandenen Säure durch Verdampfen gewinnen. Dasselbe wird durch Königswasser ins Sulfat übergeführt, welches nun endlich zur Analyse in obiger Weise dienen mufs. Dasselbe verliert bei 440° die letzten Spuren freier Säure sehr schwer; erst nach 60 Stunden erhält man Gewichtsconstanz. Das Sulfat a wie das Sulfat b wurden getrennt calcinirt zu NiO. Als Mittel aus beiden Versuchen ergab sich Ni = 58,748 wenn S = 32,074, und Ni = 58,678 wenn S = 32. Er macht noch besonders darauf aufmerksam, dafs gegenüber entgegenstehenden neueren Behauptungen das *Nickeloxydul* sehr beständig ist und selbst in der heftigsten Gluth eines Reverberirofens nicht zur Dissociation kommt. — Endlich wurde auch das Aequivalent von *Aluminium* mit Hülfe des Sulfats bestimmt. Dieses bereitet man aus dem ziemlich reinen Ammoniakalaun des Handels durch Umkrystallisiren, Trocknen, allmähliches Erhitzen auf den Schmelzpunkt des Goldes, Auskochen des so erhaltenen *Aluminiumoxyds* mit Wasser, erneuerte Calcination, Behandeln des Products in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Vol. Wasser) in einem bedeckten Platingefäfs, Eindampfen des Sulfats zur Krystallisation, Abwaschen der Krystalle, Auflösen, Filtriren und Eindampfen sowie endliches Erhitzen im Schwefelbade bei 440°. Es zeigte sich indefs, dafs das so dargestellte

Sulfat noch eine Spur Schwefelsäure enthielt, von welcher es selbst bei Gegenwart von Kali durch Erhitzen allein nicht befreit werden konnte. Um diefs zu erwirken, mufs man es in Wasser lösen, mit Alkohol fällen und das Gefällte zum Schlufs noch einmal zur Auflösung resp. Filtration bringen. Man trocknet und erhitzt sodann auf 440° und calcinirt später das Sulfat zu Al_2O_3. Im Mittel aus zwei Versuchen ergab sich auf diese Weise Al = 27,016 wenn S = 32, und Al = 27,064 wenn S = 32,074; eine Zahl, welche mit der Mallet'schen (1) recht gut übereinstimmt.

T. E. Thorpe (2) bestimmte das *Atomgewicht* des *Titans* ausgehend von *Titanchlorid* $TiCl_4$. Dieses wurde durch Kochen mit Wasser in geschlossenen Gefäfsen zersetzt und das ausgetretene Chlor durch Silberlösung mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln gefällt. Als Mittel aus 8 Versuchen (erste Serie) ergab sich auf diese Weise Ti = 48,021 wenn H = 1 gesetzt wurde; aus weiteren 5 Versuchen (zweite Serie) ergab sich Ti = 48,018. Nach einer zweiten Methode (dritte Serie) zersetzte Er wieder das Tetrachlorid durch Wasser, verdampfte nun aber die Lösung und erhitzte den trocknen Rückstand stark. Aus der so resultirenden Titansäure berechnete Er Ti = 47,970 im Mittel aus 6 Versuchen. Geht man indefs aus von O = 16, so erhält man aus den drei Versuchsreihen im Mittel Ti = 48,000; eine Zahl, welche also direct die Prout'sche Hypothese für Titan involvirt.

Die Abhandlung von L. F. Nilson (3) über die Bestimmung des Aequivalents *(Atomgewichts)* von *Thorium* ist ausführlich in der unten (4) bezeichneten Quelle erschienen.

C. Schall (5) fand ähnlich wie Naumann (6) für die Dampfspannungen auch für die *Verdampfungszeiten* zweier nicht mischbarer *Flüssigkeiten*, dafs dieselben nahezu umgekehrt proportional den *Molekulargewichten* seien. Ferner ergab sich,

(1) JB. f. 1880, 286. — (2) Chem. News **48**, 251; Ber. 1883, 3014. — (3) JB. f. 1882, 352 f. — (4) Ann. chim. phys. [5] **30**, 563. — (5) Ber. 1883, 3011. — (6) JB. f. 1877, 59 ff.

dafs das Verhältnifs der in gleichen Zeiten (bei der Verdampfung?) erfolgten Volumabnahmen zweier Verbindungen nahezu gleich ist dem ihrer bei Siedetemperatur bestimmten *Molekularvolumina.* Diefs wurde geprüft für *Benzol, Chloroform* und *Schwefelkohlenstoff.* — Sodann stellte Er für sieben flüssige Verbindungen *(Wasser, Alkohol, Aceton, Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform* und *Chlorkohlenstoff)* nach den Daten von Regnault fest, dafs die *Verdampfungswärmen* derselben bei ihrer Siedetemperatur und normalem Druck mit Zunahme des Molekulargewichts kleiner werden.

Sp. U. Pickering (1) versuchte zu entscheiden, ob das von Ihm (2) dargestellte *basische Eisensulfat* nur der Molekularformel $(Fe_2O_3)_2 . SO_3$ oder vielmehr der mehr rationellen $Fe_2(SO_4)_3 . 5 Fe_2O_3$ entsprechen könne, und zwar auf die Weise, dafs Er die feuchten Niederschläge des Sulfats, welche verschiedene Mengen gebundenes Wasser enthielten, verschiedenen Temperaturen bis zur Gewichtsconstanz aussetzte. Auf die Weise fand Er, dafs von 28 Proben 14 verschiedene *Hydrate* erhalten werden konnten, welche den Formeln $Fe_2(SO_4)_3 . 5 Fe_2O_3 . 8 H_2O$ beziehungsweise + 11, + 12, + 13, + 14, + 15, + 16, + 17, + 26, + 36, + 37, + 38, + 39, + 40 H_2O entsprachen. Von diesen Hydraten können aber nur vier durch die einfachere Formel $(Fe_2O_3)_2 . SO_3 . x H_2O$ ausgedrückt werden, während die übrigen nothwendig die Molekularformel $Fe_2(SO_4)_3 . 5 Fe_2O_3 . y H_2O$ besitzen müssen. Es zeigen also diese Versuche unzweifelhaft, dafs nach der letzteren und nicht nach der vereinfachten Formel das basische Eisensulfat zusammengesetzt ist.

J. Dewar und A. Scott (3) bestimmten das *Molekulargewicht* von *Triäthylamin,* welches durch Destillation von Tetraäthylammoniumbromid gewonnen war, und zwar auf die Weise, dafs Sie es wieder in das letztere überführten und mittelst Silber darin das Brom bestimmten. Auf die Art fanden Sie

(1) Chem. Soc. J. 43, 182. — (2) JB. f. 1880, 322. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 35, 347; Ann. chim. phys. [5] 30, 494.

das Molekulargewicht von *Tetraäthylammoniumbromid* gleich 182,012, gewonnen von einem Triäthylamin vom Siedepunkt 90,2 bis 90,4°, und dasjenige von diesem selbst hiernach = 102,061. Für das Molekulargewicht des dem Amin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs C_6H_{12} *(Hexylen)* würde demzufolge die Zahl 83,987 angenommen werden müssen, also in runder Zahl 84.

Eine Abhandlung von J. M. Crafts (1) über die Dichte des *Chlors* bei hohen Temperaturen ist lediglich polemischen, gegen V. Meyer (2) gerichteten Inhalts.

H. Schwarz (3) beschrieb einen *Apparat* für die Vereinfachung der Meyer'schen (4) *Dampfdichte*bestimmung durch Luftverdrängung, Mendelejew (5) einen neuen Apparat für Dampfdichtebestimmung, ebenso Br. Pawlewski (6) einen solchen, der auf dem Dumas'schen Princip beruht.

Gegenüber Einwendungen von Konowaloff (7) über die von Ogier (8) ausgeführte *Dampfdichtebestimmung* des *Pyrosulfurylchlorids* $S_2O_5Cl_2$ beharrt Dieser (9) bei Seiner Zahl 3,73 für dieselbe.

Im Verlauf Ihrer (10) Untersuchungen über *Dampfdichten* haben J. Dewar und A. Scott (11) diejenigen einiger Haloïdsalze mitgetheilt. *Platinchlorid* gab 251 ($PtCl_3$ = 268), *Eisenchlorid* 116 ($FeCl_2$ = 127), *Manganchlorid* 135 ($MnCl_2$ = 126), *Chlorsilber* 262 (dieses wurde ganz zersetzt), *Jodsilber*, wenn das Jod vorher geschmolzen war, 428 (Ag_2J_2 = 470), *Chlorblei* 239 ($PbCl_2$ = 278), *Jodkalium* neuerdings (12) 183 (KJ = 166), *Chlorrubidium* 155 (RbCl = 121); für *Jod* wurde, bei Füllung des Apparats mit Wasserstoff, 260, bei Füllung mit Stickstoff 241 gefunden.

C. Rohrbach (13) fand in der Lösung des *Baryumquecksilberjodids* eine Flüssigkeit von sehr hoher Dichte, welche sich

(1) Ber. 1883, 457. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 50 f.; siehe auch JB. f. 1881, 47. — (3) Ber. 1883, 1051. — (4) JB. f. 1878, 31. — (5) Bull. soc. chim. [2] **40**, 75 (Corresp.). — (6) Ber. 1883, 1293. — (7) JB. f. 1882, 282. — (8) Daselbst, 54; lies daselbst Z. 14 v. o. $S_2O_5Cl_2$ statt S_2O_5Cl. — (9) Compt. rend. **96**, 648. — (10) JB. f. 1880, 34. — (11) Ann. Phys. Beibl. **7**, 149. — (12) Vgl. JB. f. 1880, 34. — (13) Ann. Phys. [2] **20**, 169.

deshalb für die Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Mineralien* vorzüglich eignet. Zur Darstellung des Doppelsalzes schüttelte Er 100 Thle. Jodbaryum mit 130 Thln. Quecksilberjodid zunächst trocken durcheinander, setzte 20 ccm Wasser hinzu und brachte das Ganze zur Auflösung in ein schon vorher auf 150 bis 200° erhitztes Oelbad. Hiernach läfst man noch kurze Zeit sieden und verdampft sodann auf dem Wasserbade so weit, bis ein in die Masse gelegter Epidotkrystall auf der Lösung zu schwimmen beginnt. Diese läfst sich von etwas ausgeschiedenem Doppelsalz am besten durch Glaswolle filtriren; sie besitzt ein spec. Gewicht von 3,575 bis 3,588 bei Zimmertemperatur und stellt im Uebrigen eine klare gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Sieden (wahrscheinlich auch schon früher) Dissociation erleidet. Die Brechungsexponenten (aus zwei Versuchen) betrugen für die Linien : C = 1,7752 bis 1,7755, D = 1,7928 bis 1,7932, E = 1,8265, F = 1,8488. Eigenthümlicherweise wird diese Lösung durch Kohlensäure, welche Jodbaryum zersetzt, nicht angegriffen; an der Luft zieht sie indefs Wasser an und vermischt man sie direct mit diesem, so scheidet sie Quecksilberjodid aus. Letztere Thatsache bedingt die Anwendung durchaus trockner Pulver zu deren Dichtebestimmung.

G. W. A. Kahlbaum (1) beschrieb eine ähnliche Modification am *Pyknometer* wie die von Wiedemann (2) angegebene; um ferner das Verdampfen von Flüssigkeit resp. Druckerhöhung im Apparat zu verhindern, setzte Er statt des geschlossenen Glashuts einen besonders construirten, zu einer langen Capillare ausgezogenen Hut dem Glasgefäfs auf. Derselbe construirte endlich ein kleines Pyknometer, um geringe Mengen Substanz genau und leicht zu bestimmen. — S. Pagliani (3) warnt vor der Anwendung dünner Gläschen mit flachem Boden für die Bestimmung des *specifischen Gewichts*, weil diese der Volumveränderung unterliegen.

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 378. — (2) JB. f. 1882, 34. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 172 (Ausz.).

In einer gröfseren Arbeit über die *specifischen Volumina der Elemente*, in welcher Untersuchungen über eine grofse Anzahl organischer Verbindungen mitgetheilt wurden, kommt M. Schalfejew (1) zu folgenden Schlüssen : 1) Die Volumina des *Kohlenstoffs* sind von der Sättigung, Structur und dem Typus organischer Verbindungen abhängig. 2) Die Verbindungen der *Fettreihe* sind Derivate desjenigen Kohlenstoffs, dessen Volumina ungeraden Zahlen entsprechen; 3) die Verbindungen der *aromatischen Reihe* sind dagegen Derivate desjenigen Kohlenstoffs, dessen Volumina geraden Zahlen entsprechen. 4) Bei gleicher Sättigung ist das Volum des Kohlenstoffs in den Verbindungen der Fettreihe gröfser als in denen der aromatischen Reihe; in den *Kohlenwasserstoffen* CnH_{2n} ist für jene $C_1 = 21$, für letztere $C_1 = 12$. Bei „geschlossener" Kette dagegen ist umgekehrt in den Verbindungen der Fettreihe das Volum des Kohlenstoffs kleiner als in den aromatischen Verbindungen. 5) Die Ausdrücke : einfache, doppelte und dreifache Bindung entsprechen nicht dem wirklichen Verhalten der Kohlenstoffatome unter sich. 6) Die Volumina des *Wasserstoffs* und *Sauerstoffs* sind mit dem Typus der Verbindung veränderlich; diese sowie auch die Volumina von Kohlenstoff werden durch ganze Zahlen : C = 3, 6, 9...18; H = 7, 14; O = 4, 8, 16 ausgedrückt.

F. Nies und A. Winkelmann (2) wendeten sich in einer Notiz gegen eine Arbeit von Roberts und Wrightson (3) betreffs Ihrer (4) Untersuchungen über die *Volumänderung* der Metalle beim Schmelzen. Uebrigens hatten Roberts und Wrightson (3) selbst schon angegeben, dafs Ihre Beobachtungen mit denen von Jenen nicht im Widerspruch ständen. — Dagegen führte E. Wiedemann (5) in einer längeren Abhandlung aus, dafs beim Schmelzen sich ausdehnen: *Zinn, Schnellloth* und wahrscheinlich auch (nach dem Verhalten

(1) Ber. 1883, 1653 (Ausz.); vgl. JB. f. 1882, 41. — (2) Ann. Phys. [2] **18**, 364. — (3) JB. f. 1882, 40. — (4) JB. f. 1881, 36. — (5) Ann. Phys. [2] **20**, 228 bis 243.

der Bleiwismuthlegirungen) *Blei*, dafs dagegen *Wismuth* sich zusammenziehe. Als dilatometrische Flüssigkeit diente Oel. Er ist der Meinung, dafs die Nies-Winkelmann'sche Beobachtung des Schwimmens der festen Metalle auf ihrer geschmolzenen Masse von Convectionsströmen herrühren könne, welche durch Temperaturdifferenzen entstehen, die nothwendig zwischen Rand und Mitte des Gefäſses auftreten.

Die Abhandlung von W. Ch. Roberts und T. Wrightson (1) über die *Dichte flüssiger Metalle* ist noch einmal (2) an einem anderen Orte (3) ausführlich erschienen.

F. W. Clarke (4) theilt das *specifische Gewicht* folgender von Seinen Schülern untersuchten Verbindungen mit. *Uranylsulfat* $(UO_2)SO_4 . 3H_2O$, 3,280 bei 16,5° (H. Schmidt); *Uranylamoniumsulfat* $(UO_2)(NH_4)_2(SO_4)_2 . 2H_2O$, 3,0131 bei 21,5° (H. Schmidt); *Uranylkaliumsulfat* $(UO_2)K_2(SO_4)_2 . 2H_2O$, 3,363 bei 19,1° (H. Schmidt); *chroms. Kalium-Quecksilbercyanid* $K_2CrO_4 . 2Hg(CN)_2$, 3,564 bei 21,8° (H. Schmidt); sublimirtes *Eisenchlorid* Fe_2Cl_6, 2,804 bei 10,8° (J. P. Grabfield); *Eisenchlorür* $FeCl_2$, 2,988 bei 17,9° (J. P. Grabfield); violettes *Chromchlorid* Cr_2Cl_6, 2,757 bei 15° (J. P. Grabfield); *Chromchlorür* $CrCl_2$ (corrigirt, da es 14 Proc. Chromoxyd enthielt), 2,751 bei 14° (J. P. Grabfield); *Chlorstrontium* $SrCl_2 . 6 H_2O$, 1,964 bei 16,7° (E. Mühlberg); *Chlorcadmium* $CdCl_2$, 3,655 bei 19,6° (P. A. Knight); *Bromcadmium* $CdBr_2$, 4,794 bei 19,9° (P. A. Knight); *Fluorcadmium* $CdFl_2$, 5,994 bei 22° (E. A. Kebler); *Jodthallium*, gefällt, TlJ, 7,072 bei 15,5°; geschmolzen 7,0975 bei 14,7° (E. Twitchell); *Bromthallium*, gefällt, TlBr, 7,540 bei 21,7°; geschmolzen 7,557 bei 17,3° (H. Keck); *Bleibromid* $PbBr_2$, gefällt, 6,572 bei 19,2° (H. Keck); *weins. Antimonylsilber* $C_4H_4O_6Ag(SbO)$, 3,4805 bei 18,2° (C. S. Evans).

(1) JB. f. 1881, 86; woselbst statt J. Wrightson zu lesen ist T. Wrightson. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 40; lies daselbst statt R. Wrightson T. Wrightson. — (3) Ann. chim. phys. [5] **30**, 274. — (4) Am. Chem. J. **5**, 240.

D. H. Marshall, C. M. Smith und R. T. Osmond (1) sowie auch Tait (2) haben Untersuchungen über die Erniedrigung des *Dichte*maximums des *Wassers* durch Druck ausgeführt. An dieser Stelle ist daraus nur hervorzuheben, dafs nach Ersteren das Wasser ein Dichtemaximum bei ungefähr 1,3° und 180 atm Druck besitzt; nach Letzterem ist die Erniedrigung der *Temperatur* des Dichtemaximums dem Drucke proportional.

G. Lunge und P. Naef (3) bestimmten das *Volumgewicht* der höchst concentrirten *Schwefelsäure*. Sie fanden für 15° (auf Wasser von 4° und luftleeren Raum reducirt):

H_2SO_4 Proc. Säure	90	90,20*	91	91,48*	92	92,83*	93	94	94,84*	95	95,97*
sp. G.	1,8185	1,8195	1,8241	1,8271	1,8294	1,8334	1,8339	1,8372	1,8387	1,8390	1,8406

H_2SO_4 Proc. Säure	96	97	97,70*	98	98,39	98,66	99	99,47*	100,00	100,85
sp. G.	1,8406	1,8410	1,8413	1,8412	1,8406	1,8409	1,8403	1,8395	1,8384	1,8411.

Die mit dem Sternchen * versehenen Daten sind direct beobachtet. Durch Eindampfen im Vacuum konnte keine höhere Concentration als 98,6 Proc. H_2SO_4 erzielt werden. Das *Monohydrat* (4) wurde mit grofser Sorgfalt dargestellt; es erschien als prachtvoll krystallisirender Körper, der schon bei der Temperatur 18 bis 20° schwach, aber deutlich rauchte. Die aus Schwefelkies dargestellten Säuren des Handels zeigen, namentlich in Folge ihres Arsengehalts, ein nicht unbedeutend höheres Atomgewicht.

W. Spring (5) construirte ein neues *Dilatometer* für die Messung der Ausdehnung von *Alaunen* (6). Er fand den Ausdehnungscoëfficienten innerhalb Xylol für *Ammoniumalaun* gleich 0,00004571 von 0 bis 50° und für *Thalliumalaun* 0,00002887 zwischen den gleichen Temperaturgrenzen; so dafs also die Ausdehnung des letzteren in Xylol geringer wäre, wie die des

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 258, 752. — (2) Daselbst, 752. — (3) Dingl. pol. J. 249, 91 (Ausz.); Ber. 1883, 953 (Ausz.); Ann. Phys. Beibl. 7, 419. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 40. — (5) Sur un nouveau dilatomètre différential, Brüssel 1883. — (6) JB. f. 1882, 17.

ersteren, während sonst an freier Luft das Umgekehrte statt hat. Aehnliches wurde für *Chromalaun* in Rücksicht auf Ammoniumalaun gefunden. Es scheint daher, daſs die Alaune bei freier Ausdehnung an der Luft leicht eine Dissociation erleiden, die in Xylol erst oberhalb 50° beginnt.

G. Lunge (1) lieſs durch Smith eine neue Bestimmung des spec. Gewichts wässeriger *Ammoniaklösungen* vornehmen, wodurch sich die älteren Beobachtungen von Davy, Dalton und Ure als völlig unrichtig herausstellten. Folgende Tabelle giebt die Werthe von Smith, zusammengestellt mit denen von Carius (2) und Wachsmuth (3).

	Spec. Gew. bei 14°	0,8938	0,9116	0,9246	0,9400	0,9586	0,9780
Proc. NH_3	Smith	31,0	23,8	20,4	15,6	11,7	5,1
	Carius	31,8	24,6	20,2	15,4	11,7	5,2
	Wachsmuth	29,9	23,8	19,7	15,0	11,3	4,9.

Nach Lunge ist die Carius'sche Tabelle die genaueste. — Bei *kohlens. Ammon* und zwar der molekularen Verbindung von carbamins. und saurem kohlens. Ammon fand Er für folgende Lösungen folgenden Procentgehalt :

Grade Twadle	Sp. Gew. bei 12°	Proc. kohlens. Ammon	Veränderungen des sp. G. für + 1°	Grade Twadle	Sp. Gew. bei 15°	Proc. kohlens. Ammon	Veränderungen des sp. G. für + 1°
1	1,005	1,66	0,0002	16	1,080	23,78	0,0006
2	1,010	3,18	0,0002	17	1,085	25,31	0,0006
3	1,015	4,66	0,0003	18	1,090	26,82	0,0007
4	1,020	6,04	0,0003	19	1,095	28,33	0,0007
5	1,025	7,46	0,0003	20	1,100	29,93	0,0007
6	1,030	8,93	0,0004	21	1,105	31,77	0,0007
7	1,035	10,35	0,0004	22	1,110	33,45	0,0007
8	1,040	11,86	0,0004	23	1,115	35,08	0,0007
9	1,045	13,36	0,0005	24	1,120	36,88	0,0007
10	1,050	14,83	0,0005	25	1,125	38,71	0,0007
11	1,055	16,16	0,0005	26	1,130	40,34	0,0007
12	1,060	17,70	0,0005	27	1,135	42,20	0,0007
13	1,065	19,18	0,0005	28	1,140	44,29	0,0007
14	1,070	20,70	0,0005	—	1,144	44,90	0,0007
15	1,075	22,25	0,0006				

(1) Ber. 1883, 777 (Ausz.); Dingl. pol. J. 247, 504 (Ausz.). — (2) In den JB. nicht übergegangen. — (3) JB. f. 1876, 189 f.

Die Zahlen der vierten Columne sind aus dem Expansionscoëfficienten berechnet; sie geben an, um wieviel man für 1° das spec. Gewicht vergrößern (oder verkleinern) muß.

W. W. J. Nicol (1) untersuchte die *Volumänderung* beim Mischen von *Salzlösungen* (2) und zwar a) solche, welche entweder das gleiche Metall oder das gleiche Salzradical enthielten, also nicht mit einander in Umsetzung treten konnten; b) solche, bei denen letztere stattfinden konnte, die also verschiedenes Metall oder Salzradical einschlossen; c) solche, aus denen Doppelverbindungen sich zu bilden vermochten. Folgende Tabelle giebt für den Fall a) die Contraction C und die betreffenden spec. Gewichte für Lösungen der angegebenen Molekülе in 100 Mol. Wasser. Das Volum vor der Mischung war gleich 100000 :

Stärke der Lösung	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht der Mischung	Mittleres spec. Gewicht	C
NaCl KCl	1,02238 1,02542	1,02394	1,02390	3,4
5 NaCl 5 KCl	1,10277 1,11450	1,10875	1,10864	9,8
5 NaCl NaCl	1,10277 1,02238	1,06368	1,06258	99,0
5 KCl KCl	1,11450 1,02542	1,07089	1,06996	87,0
5 NaCl KCl	1,10277 1,02542	1,96508	1,06405	92,0
5 KCl NaCl	1,11450 1,02238	1,06946	1,06844	96,0

Nach der Verdünnung obiger Lösungen mit dem gleichen Volum Wasser erhält man :

(1) Chem. Soc. J. 43, 135. — (2) Vgl. Favre und Valson, JB. f. 1872, 80; f. 1873, 87.

Salz	Spec. Gewicht	Spec. Gew. nach der Verdünnung	Mittleres spec. Gewicht	C
NaCl	1,02252 (*)	1,01142	1,01126	15,8
KCl	1,02542	1,01283	1,01271	12,0
5 NaCl	1,10281 (*)	1,05295	1,05142	144,5
5 KCl	1,11449	1,05968	1,05725	185,0

(*) Von diesen Lösungen wurde das spec. Gewicht von Neuem festgestellt; die Differenz mit den obigen Zahlen resultirt daher aus der Verdunstung.

Auch die so verdünnten Lösungen gaben bei ihrer Mischung eine Contraction und zwar eine solche, die fast gleich war der Differenz zwischen einer jeden Contraction bei der Verdünnung der einzelnen für sich gelösten Salze (NaCl und KCl = 3,8; 5 NaCl und 5 KCl = 9,5); sie betrug wie oben für NaCl + KCl 3,4, für 5 NaCl + 5 KCl 9,8. — Folgende Tabelle giebt die Resultate für die Mischung von 5 NaCl + 5 KNO_3 sowie 5 KCl + 5 $NaNO_3$ an und zwar bei den Temperaturen 20 und 40°; im Uebrigen in der oben angegebenen Verdünnung:

t	Salzmischung	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht der Mischung	Mittleres spec. Gewicht	C
20°	5 KNO_3 5 NaCl	1,14880 1,10276	1,12577	1,12578	— 1
40°	5 KNO_3 5 NaCl	1,14518 1,10018	1,12276	1,12268	+ 7
20°	5 $NaNO_3$ 5 KCl	1,13810 1,11454	1,12664	1,12632	29
40°	5 $NaNO_3$ 5 KCl	1,13362 1,11268	1,12359	1,12315	38

Hiernach hat offenbar zwischen obigen Salzen eine Umsetzung stattgefunden, da die Differenz zwischen den einzelnen Zahlensätzen fast die gleiche ist (7 + 1 = 8; 38 — 29 = 9). Endlich wurde gemäfs der folgenden Tabelle auch der Fall c) in Betracht gezogen, in welchem die Bildung eines Doppelsalzes möglich war:

Salz	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht der Mischung	Mittleres spec. Gewicht	C
$\frac{CuSO_4 . 5 H_2O}{2}$	1,04286	1,04027	1,04019	7
$\frac{K_2SO_4}{2}$	1,03753			

Aus letzterer Tabelle läfst sich ein Schlufs nicht wohl ziehen, während aus den ersteren sich folgern läfst 1) dafs wenn zwei Salzlösungen, welche keine Doppelzersetzung erleiden, gemischt werden, eine derartige Volumänderung Platz greift, als sich erklären läfst durch die verschiedenen Affinitäten des Salzes gegen Wasser; 2) dafs eine Doppelzersetzung in einer *Lösung* wirklich stattfinden kann und dafs die *Volum*änderung dabei einen Mafsstab abgiebt für die Gröfse derselben.

Derselbe (1) hat eine Reihe von *Salzlösungen* auf ihr *Molekularvolum* untersucht. Letzteres läfst sich bekanntlich durch den Ausdruck Mol. Vol. $= \frac{x M + n 18}{\delta}$ formuliren, in welchem M das Molekulargewicht des betreffenden Salzes, x und n die Anzahl der Moleküle von diesem und resp. Wasser sowie δ das spec. Gewicht der Lösung bezeichnet. Auf diese Weise wurde für folgende Salze folgendes gefunden :

Wasser von 20° = 1; Stärke : x Mol. Salz auf 100 Wasser :

Nr.	x	Salz	δ	Molekul.-Vol.	Bemerkungen
1	5,0	KCl	1,11445	1949,84	
2	4,0	„	1,09415	1917,84	
3	2,0	„	1,04959	1857,12	Mittel von 2
4	1,0	„	1,02568	1827,67	„ „ 3
5	0,5	„	1,01310	1813,54	„ „ 2
6	5,0	NaCl	1,10276	1897,42	„ „ 6
7	4,0	„	1,08408	1876,23	„ „ 3
8	2,0	„	1,04393	1836,29	„ „ 3
9	1,0	„	1,02255	1817,52	„ „ 5
10	0,5	„	1,01145	1808,54	„ „ 2
11	5,0	KNO_3	1,14888	2006,74	„ „ 2
12	4,0	„	1,12264	1963,53	„ „ 2
13	2,0	„	1,06524	1879,58	
14	1,0	„	1,03378	1839,07	„ „ 4
15	0,5	„	1,01730	1819,08	

(1) Phil. Mag. [5] 16, 121.

Wasser von 20° = 1; Stärke : x Mol. Salz auf 100 Wasser.

Nr.	x	Salz	δ	Molekul.-Vol.	Bemerkungen
16	5,0	$NaNO_3$	1,18813	1954,96	
17	2,0	„	1,05980	1858,85	
18	1,0	$KClO_3$	1,04122	1846,49	
19	1,0	$NaClO_3$	1,03844	1835,93	
20	1,0	K_2SO_4	1,06744	1840,10	Mittel von 2
21	0,5	„	1,03758	1818,76	„ „ 2
22	1,0	Na_2SO_4	1,06744	1819,81	
23	0,5	„	1,03466	1808,32	Darüber verdünnt.
24	2,0	KOH	1,05325	1815,52	Aus Kalium.
25	2,0	NaOH	1,04712	1795,40	Aus Natrium.
26	0,5	$MgSO_4 . 7 H_2O$	1,03201	1863,35	
27	0,5	$FeSO_4 . 7 H_2O$	1,04050	1863,53	
28	0,5	$NiSO_4 . 7 H_2O$	1,04296	1860,43	
29	0,5	$CoSO_4 . 7 H_2O$	1,04303	1860,30	
30	0,5	$CuSO_4 . 7 H_2O$	1,04268	1863,22	101 H_2O.
31	0,5	$ZnSO_4 . 7 H_2O$	1,04367	1862,18	

Substituirt man A) in den Kalisalzlösungen für Kalium *Natrium*, so erhält man für *Chlorkalium* eine Volumänderung $\varDelta = (K\text{–}Na)Cl$ (für das Molekül) von 10,00 bis 10,48; derart dafs $\varDelta$ mit der Concentration wächst. Bei *schwefels. Kalium* wurde für $\varDelta = (K\text{–}Na) . (^1/_2 SO_4)$ gefunden 10,39 bis 10,44; aber umgekehrt so, dafs $\varDelta$ mit der Concentration abnimmt. Für *salpeters. Kalium* gab $\varDelta = (K\text{–}Na)NO_3$ die Zahl 10,36, für *chlors. Kalium* $(K\text{–}Na)ClO_3 = \varDelta = 10{,}56$, für *Kalihydrat* $(K\text{–}Na)OH = \varDelta = 10{,}06$. Es liegen in Folge dessen die Werthe für (K–Na)R, wenn R die obigen Säureradicale bezeichnet, zwischen 10,0 und 10,65; Werthe, die so wenig differiren, dafs man sie fast als gleich und beinahe unabhängig betrachten kann. Verfährt man B) derart dafs man nicht das basische, sondern das *Säureradical* in den obigen Salzen ersetzt, so erhält man andere, aber wieder ziemlich constante Werthe für $\varDelta$; es betrug für die Ersetzung von NO_3 durch Cl im *salpeters. Kalium* $\varDelta = K(NO_3\text{–}Cl) = 10{,}98$ bis 11,4, im *salpeters. Natrium* $\varDelta = Na(NO_3\text{–}Cl) = 11{,}28$

bis 11,51; ferner für die Ersetzung von Chlor durch $^1/_2 SO_4$ im *Chlorkalium* Δ = K(Cl–$^1/_2 SO_4$) = 8,91 bis 8,55, im *Chlornatrium* Δ = Na(Cl–$^1/_2 SO_4$) = 9,2 bis 8,49; für die Ersetzung von ClO_3 durch Chlor im *chlors. Kalium* Δ = K(ClO_3–Cl) = 18,82, im *chlors. Natrium* Δ = Na(ClO_3–Cl) = 18,41. Diese Constanten gelten indeſs nur für die Lösungen der Salze; im festen Zustande zeigen sie total verschiedene Werthe und solche, welche im Gegensatz zu den obigen 10,0 bis 10,65 gar nicht mit einander vergleichbar sind. Aus obigen Daten indeſs folgert Nicol, daſs, wenn *Salze* im Wasser gelöst werden, die *molekularen Zwischenräume* in verschiedenen *Lösungen* nahezu von gleichem Umfange sind. Die Eigenthümlichkeit, daſs die Werthe für Δ bei (K–Na)Cl und K(NO_3–Cl) sowie Na(NO_3–Cl) wachsen mit der Concentration der Lösung, während sie für Δ bei K(Cl–$^1/_2 SO_4$) und Na(Cl–$^1/_2 SO_4$) mit derselben abnehmen, läſst sich durch den Umstand erklären, daſs in dem ersteren Falle das Salz mit gröſserem Molekulargewicht bei der Concentration das Uebergewicht besaſs, während im anderen das Umgekehrte statthatte. Folgende Tabelle, in welcher das Wasservolum constant gleich 1800 gesetzt ist, zeigt die betreffenden Daten:

x	Mol.-Vol. KCl	Diff.	Mol.-Vol. NaCl	Diff.	Mol.-Vol. KNO_3	Diff.	Mol.-Vol. KCl	Diff.
0,5 5,0	27,08 29,97	2,89	17,08 19,48	2,40	38,06 41,35	3,29	27,08 29,97	2,89
	Mol.-Vol. KCl		Mol.-Vol. $^1/_2 SO_4$		Mol.-Vol. NaCl		Mol.-Vol. $^1/_2 Na_2SO_4$	
1,0 2,0	27,67 28,56	0,89	18,76 20,05	1,29	17,52 18,14	0,62	8,82 9,66	1,34

Im Allgemeinen ergiebt sich des Weiteren, daſs wenn die Salze mit ihrem *Molekularvolum* paarweise verglichen werden, das Wachsthum desselben mit der Concentration bei denjenigen am gröſsten ist, welche am wenigsten löslich sind. In 100 Mol. Wasser lösen sich nämlich annähernd auf: *Chlornatrium* zu 10,99, *Chlorkalium* zu 8,4, *salpeters. Kalium* zu 5,6, *schwefels.*

Natrium zu 2,0 und *schwefels. Kalium* zu 1,0 Mol. bei 20°. Diefs erklärt Er mit Hülfe einer an anderer Stelle (1) von Ihm gegebenen Hypothese, die (wie auch sonst üblich *F.*) annimmt, dafs die Löslichkeit eines Salzes in Wasser beruhe auf Ueberwiegen der Anziehung von Salzmolekülen zum Wasser gegenüber derselben zu einander; so dafs also beim Wachsen der gelösten Moleküle die Anziehung der ungleichartigen allmählich durch diejenige der gleichartigen Moleküle paralisirt beziehungsweise ausgeglichen wird. Die Dichte einer Salzlösung wächst nun nicht proportional mit ihrer Concentration, sie wächst im Gegentheil langsamer als diese; und umgekehrt nimmt die Dichte bei einem gewissen Zustand derselben nach weiterer Verdünnung nicht mehr ab. Dafs die Concentration das *Molekularvolum* erhöhen kann, mufs lediglich daran liegen, dafs die Salzmoleküle wieder näher nach ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre rücken; das am wenigsten lösliche Salz, das heifst dasjenige, dessen Anziehung zum Wasser die geringste ist, wird daher bei der Concentration seiner Lösung die gröfste Zunahme des Molekularvolums zeigen. — Er hat ferner auch den Einflufs der Temperaturerhöhung (von 20 auf 40°) auf das Molekularvolum der Salze : Chlorkalium, Chlornatrium, salpeters. Kalium, *salpeters. Natrium*, schwefels. Natrium, schwefels. Kalium, *Chlorammonium* und *salpeters. Ammonium* studirt und gefunden, dafs die Erhöhung desselben, welche durch die Temperatur erfolgt, *umgekehrt proportional* ist der Stärke der Lösung. — Die oben untersuchten *Sulfate* von *Magnesium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer* und *Zink*, welche *isomorph* sind, behalten auch in Lösung, wie aus der Tabelle hervorgeht, gleiches Molekularvolum. — Endlich bestimmte Er das Molekularvolum von *ameisens., essigs.* und *butters. Natrium*, bei 20° und 40° in Lösung, welches folgende Daten ergab :

(1) In einer weiter unten angeführten Abhandlung.

x	Salz	t°	δ	Mol.-Vol.	Differenz für CH_2
2,0	Butyrat	20	1,04349	1935,82	
2,0	Acetat	20	1,04380	1881,58	13,74
2,0	Formiat	20	1,04561	1851,58	15,00
1,0	Butyrat	20	1,02278	1867,46	
1,0	Acetat	20	1,02280	1840,05	13,70
1,0	Formiat	20	1,02345	1825,19	14,86
2,0	Butyrat	40	1,04173	1939,08	
2,0	Acetat	40	1,04279	1883,41	13,92
2,0	Formiat	40	1,04436	1853,82	14,81
1,0	Butyrat	40	1,02184	1869,18	
1,0	Acetat	40	1,02218	1841,16	14,07
1,0	Formiat	40	1,02276	1826,44	14,72

C. Bender (1) folgerte aus einer gröſseren Untersuchung solcher *Salzlösungen*, welche in einem Liter bei 15° eine ganze Anzahl von Grammmolekülen enthalten, daſs die *Dichte* einer Salzlösung berechnet werden könne, wenn ihre *Molekülzahl* gegeben sei, d. h. wenn ihre Concentration ausgedrückt werde durch die Anzahl von (Gramm)-Molekülen des wasserfreien Salzes, welche in 1 Liter der Lösung bei 15° resp. 18° enthalten sind. Die betreffende Berechnung setzt voraus, daſs die Atome oder auch (bestimmte) Atomgruppen mit constanten, sogenannten *Modularwerthen* (auf Salmiak bezogen) in Lösung gehn; Werthe, welche von der Natur eines solchen zweiten Atoms oder einer solchen zweiten Atomgruppe unabhängig sind, mit welchem oder welcher erstere zu einem Salze sich vereinigt haben (2). Bezeichnet man mit μ die Molekülzahl irgend einer Salzlösung, mit $d_{\mu(\sigma)}$ die Dichte einer *Salmiak*lösung, welcher die gleiche Molekülzahl μ zukommt, mit m_b den Modul des Metall-, mit m_s denjenigen des Säureradicals, so ist das all-

(1) Ann. Phys. [2] 20, 560 bis 578; Ber. 1883, 2556. — (2) Vgl. Favre und Valson, JB. f. 1872, 75, 80; f. 1873, 87; f. 1874, 88.

gemeine approximative Gesetz der Dichte d_μ der Salzlösungen dargestellt durch :

$$1)\qquad d_\mu = d_{\mu(\sigma)} + \mu(m_b + m_s);$$

natürlich mit Gröfsen bezogen auf eine bestimmte Temperatur (15° resp. 18°; Wasser von 4° = 1). Setzt man in obigem Ausdruck $\mu = 1$, so erhält man den einfacheren :

$$2)\qquad d = d_{(\sigma)} + m_b + m_s.$$

Als „Moleküle" (Aequivalente) wurden diejenigen relativen Mengen in Rechnung gezogen, welche bei der galvanischen Zersetzung elektrolytisch abgeschieden werden. Folgende Tabelle enthält die von Ihm berechneten Module in $^1/_{10000}$ Einheiten, und zwar a) für Metalle und b) für Säureradicale. Berechnet man beispielsweise nach diesen Werthen obiger Formel gemäfs die Dichte einer *Kupfernitrat*lösung bei 15°, deren Molekülzahl $\mu = 3$ ist, so erhält man d_μ (Kupfernitratlösung) = 0,0437 ($^1/_2$ Cu) + 0,0163 (NO_3) × 3 (= 0,1800) + 1,0451 (Dichte der Salmiaklösung) = 1,2251; während die gefundene Dichte 1,2250 beträgt. Die Dichte einer *Bromkadmium*lösung mit der Molekülzahl $\mu = 2$ wurde in gleicher Weise berechnet zu $d_{\mu'} = 1,2251$, während die direct bestimmte Dichte 1,2247 betrug :

Module in $^1/_{10000}$ Einheiten:

a) Metalle:

Chem. Zeichen	Module b. 15°	Abgel. a. d. Verb. mit	Atomgew.	Module b. 18°	Abgeleitet a. d. Verb. mit	Bemerkungen
NH_4	0	—	18,4	0		
K	289	Cl, NO_3 $^1/_2 SO_4$	39,13[1]	296	Cl, J	289 ist nur bis zur dritten Decimale genau.
Na	238	Cl, $^1/_2 SO_4$	23,04	235	Cl	(237 aus Cl-, Br-, J-Verb. Zimmertemp.) 238 ist bis zur 3. Decimale genau.
Li	78	Cl	7,02	77	Cl	78 ist bis zur 3. Decimale genau.
$^1/_2$ Ba	785	Cl	$\frac{137,0}{2}$	739	Cl	785 ist bis zur 3. Decimale genau.
$^1/_2$ Sr	500	Cl	$\frac{87,5}{2}$	522	Cl	der Werth 500 ist wenig zuverlässig.
$^1/_2$ Ca	—	—	$\frac{40}{2}$	282	Cl	bis zur 3. Decimale genau.
$^1/_2$ Mg	210	$^1/_2 SO_4$	$\frac{24}{2}$	221	Cl	221 dürfte der zuverlässigere Werth sein.
$^1/_2$ Mn	356	Cl	—	—	—	bis zur 3. Decimale genau.
$^1/_2$ Zn	410	Cl	$\frac{65,1}{2}$	410	$^1/_2 SO_4$	nur bis zur 2. " "
$^1/_2$ Cd	—	—	—	606	Cl, Br, J, NO_3, $^1/_2 SO_4$	(614 aus Chlorverb.) nur bis zur 2. Decimale genau.
$^1/_2$ Pb	1087	NO_3	—	—	—	nur aus zwei Lösungen abgeleitet.
$^1/_2$ Cu	437	NO_3	$\frac{63,5}{2}$	413	$^1/_2 SO_4$	nur bis zur 2. Decimale genau.
Ag	—	—	107,9	1069	—	nur bis zur 2. Decimale genau.

b) Säureradicale:

Cl	0	—	35,46	0		
Br	378	K	79,95	370	NH_4, K $^1/_2$ Cd	genau bis zur 2. Decimale.
J	—	—	126,8	738	NH_4, K, Na $^1/_2$ Cd	" " " 3. "
NO_3	163	NH_4, K	62,04	160	Na, $^1/_2$(Ca, Mg, Cd)	" " " 3. "
$^1/_2 SO_4$	206	NH_4, Li	$\frac{96,07}{2}$	200	Na, $^1/_2$ Cd	" " " 2. "
$C_2H_3O_2$	−15	K	59	—		" " " 3. "

[1]) Für die bei 15° untersuchten Lösungen von KCl, NaCl, NH_4Cl und LiCl gelten folgende Molekular- resp. Atomgewichte : KCl = 74,58; NaCl = 58,5; HN_4Cl = 53,5; LiCl = 42; Cl = 35,5.

In einer gröfseren Abhandlung über die *Molekularvolumina von Flüssigkeiten* kommt R. Schiff (1) zu folgenden Schlüssen : 1) die specifischen Volumina von *Kohlenstoff* und *Sauerstoff* sind veränderlich mit dem Schwanken der *Atomverkettung*. 2) Das Molekularvolum wird vermehrt durch Anwesenheit einer sogenannten *doppelten Bindung* (2). Für jede derselben zwischen Kohlenstoffatomen beträgt die Vermehrung 4 Einheiten. 3) Der *Benzol*kern kann keine doppelten, sondern nur einfache Bindungen enthalten. 4) Es giebt überhaupt keine doppelten Bindungen; an Stelle derselben hat man im Gegentheil die Annahme *ungesättigter Atome* („Lücke") zu machen. — In folgender Tabelle sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt :

		Molekularvolum (Schiff)	Resultate von Anderen (*)
1) Wasser	H_2O	18,73	18,73 K. Rosetti
2) Secund. Pentan	C_5H_{12}	117,17	
3) Norm. Hexan	C_6H_{14}	139,72	
4) Diisobutyl	C_8H_{18}	184,49	184,5 K. 184,83 T.
5) Diisoamyl	$C_{10}H_{22}$	231,31	
6) Amylen	C_5H_{10}	109,95	
7) Caprylen	C_8H_{16}	177,22	
8) Diamylen	$C_{10}H_{20}$	211,31	
9) Diallyl	C_6H_{10}	125,82	126,42 B.
10) Benzol	C_6H_6	95,94	95,94 K. 95,94 P. P.
11) Toluol	$C_6H_5CH_3$	117,97	
12) m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	139,67	
13) Aetylbenzol	$C_6H_5C_2H_5$	138,95	
14) Styrol	$C_6H_5C_2H_3$	130,91	
15) Propylbenzol	$C_6H_5C_3H_7$	161,82	
16) Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	162,40	
17) Aethyltoluol	$C_6H_4(CH_3,C_2H_5)$	161,95	
18) Cymol	$C_6H_4(CH_3, C_3H_7)$	184,46	184,38 P. P. 188,5 K.

(*) K = Kopp; P = Pierre; T = Thorpe; P. P = Pisati und Paternò; B = Buff.

(1) Ann. Chem. 220, 71, 278; vgl. JB. f. 1882, 25 ff. — (2) JB. f. 1881, 1110.

		Molekularvolum (Schiff)	Resultate von Anderen
19) Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	182,85	
20) Carven	$C_{10}H_{16}$	190,40	
21) Chloroform	$CHCl_3$	84,56	84,58 T. 84,68 P.
22) Vierf.-Chlorkohlenstoff	CCl_4	103,66	103,68 T. 103,98 P.
23) Aethylenchlorid	CH_2Cl-CH_2Cl	85,24	85,34 T. 85,45 P.
24) Aethylidenchlorid	CH_3-$CHCl_2$	88,56	88,96 T.
25) Trichloräthan	CH_2Cl-$CHCl_2$	102,79	
26) Perchloräthylen	CCl_2-CCl_2	114,21	
27) Propylchlorid	C_3H_7Cl	91,43	91,35 P.
28) Allylchlorid	C_3H_5Cl	84,22	
29) Epichlorhydrin	C_3H_5OCl	87,11	87,29 T.
30) Chlorbenzol	C_6H_5Cl	114,28	
31) Chlortoluol	$C_6H_4(CH_3)Cl$	134,91	
32) Benzylchlorid	C_6H_5-CH_2Cl	133,47	
33) Methylalkohol	CH_3OH	42,71	42,1 K. 42,37 P.
34) Aethylalkohol	C_2H_5OH	62,18	62,0 K. 61,57 P.
35) Propylalkohol	C_3H_7OH	81,28	81,34 P.
36) Isopropylalkohol	C_3H_7OH	81,69 (1)	
37) Butylalkohol	C_4H_9OH	101,58	
38) Isobutylalkohol	C_4H_9OH	101,63	101,99 P.
39) Allylalkohol	C_3H_5OH	74,10	74,19 T. 73,9 Tollens.
40) Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	122,74	122,7 P. 123,5 K.
41) Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2C(C_2H_5)OH$	121,26	
42) Caprylalkohol	$C_8H_{17}OH$	191,29	
43) Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	186,64	
44) Aceton	C_3H_6O	77,08	77,09 K. 76,78 T.
45) Furfurol	$C_5H_4O_2$	95,53	
46) Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	150,74	
47) Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	110,81	
48) Diäthylacetal	$C_6H_{14}O_2$	159,90	
49) Buttersäure	$C_4H_8O_2$	107,85	107,7 P.
50) Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	108,57	106,6 K.
51) Anisol	C_6H_5-OCH_3	125,18	
52) Phenetol	C_6H_5-OC_2H_5	148,50	
53) Ameisensäure-Methyläther	$C_2H_4O_2$	62,57	63,2 K.
54) Ameisensäure-Aethyläther	$C_3H_6O_2$	84,57	84,7 K.

(1) Nach einem später wiederholten Versuch, Ann. Chem. 220, 331; vgl. Zander, JB. f. 1882, 28.

		Molekularvolum (Schiff)	Resultate von Anderen
55) Ameisensäure-Butyläther	$C_5H_{10}O_2$	130,74	130,64 P.
56) Ameisensäure-Amyläther	$C_6H_{12}O_2$	153,21	
57) Essigsäure-Methyläther	$C_3H_6O_2$	83,66	83,5 K.
58) Essigsäure-Aethyläther	$C_4H_8O_2$	105,70	107,2 K.
59) Chloressigsäure-Aethyläther	$C_4H_7ClO_2$	123,09	
60) Dichloressigsäure- „	$C_4H_6Cl_2O_2$	143,44	
61) Trichloressigsäure- „	$C_4H_5Cl_3O_2$	163,85	
62) Essigsäure-Propyläther	$C_5H_{10}O_2$	128,56	128,82 P.
63) Essigsäure-Allyläther	$C_5H_8O_2$	121,37	
64) Essigsäure-Butyläther	$C_6H_{12}O_2$	152,51	
65) Essigsäure-Amyläther	$C_7H_{14}O_2$	174,59	
66) Propionsäure-Methyläther	$C_4H_8O_2$	104,24	
67) Propionsäure-Aethyläther	$C_5H_{10}O_2$	127,33	128,10 P.
68) Propionsäure-Propyläther	$C_6H_{12}O_2$	150,61	151,63 P.
69) Propionsäure-Amyläther	$C_8H_{16}O_2$	196,95	
70) Buttersäure-Aethyläther	$C_6H_{12}O_2$	150,25	150,31 P. 149 K.
71) Isobutersäure-Aethyläther	$C_6H_{12}O_2$	150,68	151,7 P. 149,5 K.

In einem Nachtrage wurden ferner noch folgende Daten mitgetheilt:

		Molekularvolumina
Aether	$C_4H_{10}O$	106,24
Ameisensäure-Propyläther	$C_4H_8O_2$	108,73
Propionsäure-Isobutyläther	$C_7H_{14}O_2$	173,54
Buttersäure-Methyläther	$C_5H_{10}O_2$	126,35
Isobuttersäure-Methyläther	$C_5H_{10}O_2$	126,43
Buttersäure-Propyläther	$C_7H_{14}O_2$	173,85
Isobuttersäure-Propyläther	$C_7H_{14}O_2$	174,20
Buttersäure-Isobutyläther	$C_8H_{16}O_2$	197,66
Isobuttersäure-Isobutyläther	$C_8H_{16}O_2$	198,20
Valeriansäure-Methyläther	$C_6H_{12}O_2$	148,32
Valeriansäure-Aethyläther	$C_7H_{14}O_2$	172,99
Valeriansäure-Propyläther	$C_8H_{16}O_2$	196,82.

Gegenüber den neueren Untersuchungen über die *spec. Volume* von *Flüssigkeiten* (1) und den dazu benutzten, von

(1) Siehe namentlich JB. f. 1881, 32 f.; f. 1882, 25 bis 31 und diesen JB. S. 66 bis 72.

Kopp (1) angegebenen Werthen, macht Letzterer (2) darauf aufmerksam, dafs Er selbst seinerzeit denselben nur einen relativen Werth beigemessen habe.

F. Weger (3) hat die von Zander (4) begonnenen Untersuchungen über die *specifischen Volumina* organischer Körper fortgesetzt und namentlich die *Ester* ins Bereich Seiner Beobachtungen gezogen. Aufserdem theilte Er die *Ausdehnungscoëfficienten* mehrer Verbindungen mit. Letztere wurden nach dem bekannten Verfahren von Kopp mit einer Modification ausgeführt, welche die Correction für den aus dem Flüssigkeitsbad hervorragenden Theil des Dilatometers entbehrlich machte. Zu dem Zwecke erhitzte Er letzteres innerhalb des Dampfes siedender Flüssigkeiten und zwar in Röhren von etwa 500 mm Länge und 40 mm Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen und sodann etwa mit 200 ccm der betreffenden Flüssigkeit gefüllt wurden. Als Heizflüssigkeiten dienten Aether, Chloroform, Alkohol, rohes Benzol, Wasser, Amylalkohol, Monobrombenzol, Anilin, Naphtalin und Benzoësäure-Amyläther. Folgende Tabelle giebt die Ausdehnungscoëfficienten folgender Flüssigkeiten :

(1) JB. f. 1855, 21. — (2) Ber. 1883, 2458. — (3) Ann. Chem. **221**, 61. — (4) JB. f. 1882, 27 f.

Temperatur °C.	Phenylacrylsäure-Aethyläther $C_{11}H_{12}O_2$	Phenylacrylsäure-Propyläther $C_{12}H_{14}O_2$	Phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_2$	Phenylpropionsäure-Methyläther $C_{10}H_{12}O_2$	Phenylpropionsäure-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_2$	Phenylpropionsäure-Propyläther $C_{12}H_{16}O_2$	Acrylsäure-Methyläther $C_4H_6O_2$
0	1,0000	1,0000	—	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0081	1,0085	—	1,0085	1,0092	1,0093	1,0135
20	1,0165	1,0171	—	1,0170	1,0186	1,0187	1,0269
30	1,0250	1,0258	—	1,0255	1,0279	1,0281	1,0404
			$V_{48,7}$ =				
40	1,0336	1,0347	1,0000	1,0340	1,0374	1,0375	1,0542
50	1,0425	1,0437	1,0009	1,0426	1,0469	1,0471	1,0685
60	1,0515	1,0529	1,0080	1,0512	1,0566	1,0567	1,0835
70	1,0608	1,0622	1,0154	1,0600	1,0665	1,0665	1,0993
80	1,0702	1,0717	1,0230	1,0689	1,0765	1,0764	1,1161
90	1,0799	1,0813	1,0308	1,0780	1,0867	1,0865	1,1343
100	1,0898	1,0913	1,0388	1,0873	1,0971	1,0967	—
110	1,0999	1,1014	1,0470	1,0968	1,1077	1,1072	—
120	1,1102	1,1117	1,0555	1,1065	1,1186	1,1178	—
130	1,1208	1,1222	1,0641	1,1166	1,1298	1,1287	—
140	1,1316	1,1330	1,0730	1,1270	1,1413	1,1398	—
150	1,1426	1,1468	1,0821	1,1377	1,1531	1,1512	—
160	1,1539	1,1550	1,0914	1,1488	1,1653	1,1630	—
170	1,1655	1,1665	1,1010	1,1603	1,1778	1,1750	—
180	1,1773	1,1781	1,1107	1,1722	1,1907	1,1873	—
190	1,1894	1,1901	1,1207	1,1846	1,2040	1,2000	—
200	1,2019	1,2023	1,1309	1,1975	1,2178	1,2130	—
210	1,2146	1,2147	1,1413	1,2110	1,2319	1,2265	—
220	1,2275	1,2275	1,1519	1,2249	1,2466	1,2403	—
230	1,2408	1,2405	1,1627	1,2395	1,2618	1,2546	—
240	1,2539	1,2539	1,1738	1,2546	1,2774	1,2693	—
250	1,2683	1,2676	1,1850	—	1,2973	1,2844	—
260	1,2825	1,2815	1,1965	—	—	1,3000	—
270	1,2970	1,2958	1,2082	—	—	1,3162	—
280	1,3119	1,3105	1,2202	—	—	—	—
290	—	1,3254	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—

Temperatur °C.	Acrylsäure-Aethyläther $C_5H_8O_2$	Acrylsäure-Propyläther $C_6H_{10}O_2$	α-β-Dibrompropylalkohol $C_3H_6Br_2O$	α-β-Dibrompropionsäure-Methyläther $C_4H_6Br_2O_2$	α-β-Dibrompropionsäure-Aethyläther $C_5H_8Br_2O_2$	α-β-Dibrompropionsäure-Propyläther $C_6H_{10}Br_2O_2$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0125	1,0117	1,0074	1,0089	1,0098	1,0094
20	1,0253	1,0237	1,0148	1,0179	1,0195	1,0187
30	1,0384	1,0360	1,0222	1,0269	1,0290	1,0281
40	1,0520	1,0486	1,0298	1,0361	1,0385	1,0375
50	1,0661	1,0617	1,0377	1,0454	1,0480	1,0469
60	1,0809	1,0752	1,0455	1,0548	1,0576	1,0565
70	1,0964	1,0891	1,0537	1,0644	1,0673	1,0662
80	1,1128	1,1036	1,0621	1,0743	1,0772	1,0761
90	1,1302	1,1186	1,0709	1,0843	1,0873	1,0861
100	1,1486	1,1342	1,0802	1,0946	1,0977	1,0964
110	—	1,1505	1,0898	1,1052	1,1085	1,1070
120	—	1,1674	1,0999	1,1161	1,1196	1,1178
130	—	1,1850	1,1106	1,1273	1,1313	1,1290
140	—	—	1,1218	1,1388	1,1434	1,1406
150	—	—	1,1337	1,1508	1,1561	1,1525
160	—	—	1,1462	1,1631	1,1695	1,1648
170	—	—	1,1595	1,1759	1,1835	1,1776
180	—	—	1,1735	1,1891	1,1983	1,1909
190	—	—	1,1884	1,2028	1,2138	1,2047
200	—	—	1,2041	1,2170	1,2303	1,2190
210	—	—	1,2208	1,2317	1,2476	1,2339
220	—	—	1,2383	—	1,2659	1,2494
230	—	—	—	—	—	1,2656
240	—	—	—	—	—	1,2825
250	—	—	—	—	—	—
260	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	—	—
280	—	—	—	—	—	—
290	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—

Temperatur °C.	Oxalsäure-Dimethyläther $C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure-Dimethyläther $C_6H_{10}O_4$	Bernsteinsäure-Methyläthyläther $C_7H_{12}O_4$	Bernsteinsäure-Diäthyläther $C_8H_{14}O_4$	Orthophosphorsäure-Trimethyläther $PO_4(CH_3)_3$	Orthophosphorsäure-Dimethyläthyläther $PO_4[(CH_3)_2, C_2H_5]$
0	—	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	—	1,0101	1,0093	1,0107	1,0104	1,0107
20	—	1,0202	1,0189	1,0209	1,0203	1,0189
30	—	1,0305	1,0289	1,0315	1,0305	1,0283
40	—	1,0409	1,0392	1,0413	1,0398	1,0377
	V_{54} =					
50	1,0000	1,0515	1,0498	1,0533	1,0495	1,0471
60	1,0072	1,0623	1,0608	1,0644	1,0591	1,0577
70	1,0191	1,0734	1,0721	1,0758	1,0688	1,0665
80	1,0312	1,0847	1,0838	1,0874	1,0787	1,0765
90	1,0435	1,0964	1,0957	1,0993	1,0889	1,0867
100	1,0561	1,1084	1,1081	1,1115	1,0994	1,0972
110	1,0693	1,1209	1,1207	1,1240	1,1103	1,1081
120	1,0831	1,1336	1,1337	1,1368	1,1217	1,1193
130	1,0975	1,1468	1,1470	1,1500	1,1337	1,1310
140	1,1131	1,1605	1,1607	1,1635	1,1464	1,1432
150	1,1296	1,1748	1,1747	1,1775	1,1598	1,1559
160	1,1472	1,1895	1,1891	1,1919	1,1740	1,1692
170	1,1661	1,2048	1,2038	1,2067	1,1891	1,1832
180	—	1,2208	1,2189	1,2220	1,2052	1,1978
190	—	1,2373	1,2342	1,2379	1,2224	1,2131
200	—	1,2546	1,2500	1,2542	1,2407	1,2292
210	—	—	1,2661	1,2711	—	1,2460
220	—	—	—	1,2885	—	—
230	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	—	—	—

In der folgenden Tabelle sind folgende untersuchte Substanzen mit ihren spec. Volumen, dem spec. Gewicht und dem Siedepunkt zusammengestellt :

Substanz	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. b. Siedep. bez. a. 0°	Spec. Volumen Weger	Spec. Volumen Mittel d. Beob.	Diff. in Proc.	Diff. d. Homologen für CH_2
Aethylbenzol	$C_6H_5C_2H_5$	136,5°	0,88316	0,7612	138,93	138,74	+ 0,2	
Phenyläthylen	C_6H_5-$CHCH_2$	146,2	0,92510	0,7914	131,11	131,05	+ 0,05	
Phenylacetylen	C_6H_5CCH	141,6	0,94658	0,8032	125,80	—	—	
Monobrombenzol	C_6H_5Br	155,6	1,5203	1,3080	119,70	119,80	— 0,1	
Aethylendibromid (Dibromäthylen)	$C_2H_4Br_2$	109,4	2,2988	2,0352	91,11	91,72	— 0,6	
Phenylacrylsäure	$C_6H_5CHCHCOOH$	300,0	1,0565 [1]	0,90974	162,29	—	—	
Phenylacrylsäure-Methyläther	$C_6H_5CHCHCOOCH_3$	259,6	1,0415 [2]	0,85888	188,17	—	—	25,88
Phenylacrylsäure-Aethyläther	$C_6H_5CHCHCOOC_2H_5$	271,0	1,0662	0,82143	213,75	213,09	+ 0,35	25,58
Phenylacrylsäure-Propyläther	$C_6H_5CHCHCOOC_3H_7$	285,1	1,0435	0,79170	239,43	—	—	25,68
Phenylpropionsäure	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	279,8	2,07115 [3]	0,8780	170,44	—	—	
Phenylpropionsäure-Methyläther	$C_6H_5CH_2CH_2COOCH_3$	236,6	1,0473	0,83824	195,19	195,95	— 0,2	24,75
Phenylpropionsäure-Aethyläther	$C_6H_5CH_2CH_2COOC_2H_5$	248,1	1,0348	0,80182	221,48	221,53	— 0,02	26,29
Phenylpropionsäure-Propyläther	$C_6H_5CH_2CH_2COOC_3H_7$	262,1	1,0152	0,77886	245,96	—	—	24,48
Acrylsäure-Methyläther	$CH_2CHCOOCH_3$	80,3	0,97388	0,87194	98,4	—	—	
Acrylsäure-Aethyläther	$CH_2CHCOOC_2H_5$	98,5	0,93928	0,81970	121,71	122,94	— 1,1	23,31
Acrylsäure-Propyläther	$CH_2CHCOOC_3H_7$	122,9	0,91996	0,7847	144,95	—	—	23,24
α-β-Dibrompropylalkohol	$CH_2BrCHBrCH_2OH$	219,0	2,1682	1,7535	123,96	—	—	
Propionsäure-Aethyläther	$CH_3CH_2COOC_2H_5$	98,8	0,91224	0,79472	128,06	127,99	+ 0,06	
α-β-Dibrompropionsäure-Methyläther	$CH_2BrCHBrCOOCH_3$	205,8	1,9777	1,61400	151,99	—	—	
α-β-Dibrompropionsäure-Aethyläther	$CH_2BrCHBrCOOC_2H_5$	214,6	1,8279	1,4554	178,14	179,71	— 0,9	26,15
α-β-Dibrompropionsäure-Propyläther	$CH_2BrCHBrCOOC_3H_7$	233,0	1,7014	1,3391	204,09	—	—	25,95
Oxalsäure-Methyläther	$C_2O_4(CH_3)_2$	163,3	1,1579 [4]	1,0039	117,26	116,67	+ 0,5	
Oxalsäure-Aethyläther	$C_2O_4(C_2H_5)_2$	186,0	1,1080	0,87652	166,18	166,12	— 0,03	2.24,46
Bernsteinsäure-Dimethyläther	$C_4H_4O_4(CH_3)_2$	195,2	1,1162 [5]	0,91200	159,72	—	—	
Bernsteinsäure-Methyläthyläther	$C_4H_4O_4(CH_3, C_2H_5)$	208,2	1,0925	0,86482	184,58	—	—	24,86
Bernsteinsäure-Diäthyläther	$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	215,4	1,0592	0,82726	209,85	209,35	+ 0,25	25,27
Orthophosphorsäure-Trimethyläther	$PO_4(CH_3)_3$	197,2	1,2378	1,0019	139,45	—	—	
Orthophosphorsäure-Dimethyläthyläther	$PO_4[(CH_3)_2, C_2H_5]$	203,8	1,1752	0,95188	161,45	—	—	22,0

[1]) Bei 133° bez. auf 0°. — [2]) Bei 36° bez. auf 0°. — [3]) Bei 48,7° bez auf 0°. — [4]) Bei 54° bez. auf 0°. — [5]) Bei 18° bez. auf 0°.

Die aus der Tabelle zugleich ersichtlichen Zahlen für die *Differenz* der *Homologen* CH_2 schwanken zwischen 22 und 26; sie zeigen sich indefs leidlich constant für die verschiedenen Aether der gleichen Säure. Für *homolog im engeren Sinne* (d. h. vergleichbar) scheinen daher nur Derivate einer gleichen Muttersubstanz zu sein. Zieht man die Differenzen für H_2 zwischen *gesättigten* und *ungesättigten Verbindungen* der obigen Reihe, so ergeben sich Zahlen, die noch viel erheblicher als die obigen nämlich zwischen 5 und 9 schwanken. Nicht viel bessere Resultate erscheinen, wenn man die Differenzen für Br_2 folgender Körper zusammenstellt :

		Spec. Volum	Differenz f. Br_2
Dibrompropylalkohol	$C_3H_5Br_2OH$	128,96	49,96
Allylalkohol	C_3H_5OH	74,00	
Dibrompropionsäure-Methyläther	$C_4H_6Br_2O_2$	151,99	58,59
Acrylsäure-Methyläther	$C_4H_6O_2$	98,40	
Dibrompropionsäure-Aethyläther	$C_5H_8Br_2O_2$	178,14	57,43
Acrylsäure-Aethyläther	$C_5H_8O_2$	121,71	
Dibrompropionsäure-Propyläther	$C_6H_{10}Br_2O_2$	204,09	59,14.
Acrylsäure-Propyläther	$C_6H_{10}O_2$	144,95	

Die Differenzen im spec. Volum für C_6H_4 bezüglich der fetten und aromatischen Substanzen variirten zwischen circa 85 und 95, für $C_2H_2Br_2$ zwischen circa 81 und 94.

E. Elsässer (1) kam .in einer Untersuchung über die *specifischen Volumina* von *Estern der Fettreihe* zu folgenden tabellarisch zusammengestellten Resultaten :

I. Tabelle der Siedepunkte bei 760 mm :

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure
Methyl	32,3	57,5	79,9	102,3	92,3	116,7
Aethyl	54,5	77,1	98,8	119,9	110,1	134,3
Propyl	81,0	100,8	122,2	142,7	133,9	155,9
Isobutyl	97,9	116,3	136,8	156,9	146,6	168,7
Amyl	123,3	—	160,2	178,6	168,8	—

(1) Ann. Chem. 218, 302.

II. Tabelle der specifischen Gewichte bei den in Tabelle I angeführten Siedepunkten :

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure
Methyl	0,95196	0,88086	0,83680	0,80261	0,80397	0,77518
Aethyl	0,86667	0,82673	0,79868	0,76940	0,77725	0,74764
Propyl	0,82146	0,79489	0,77201	0,74569	0,74647	0,72740
Isobutyl	0,78287	0,77080	0,74424	0,71630	0,73281	0,70549
Amyl	0,77027	—	0,73646	0,71148	0,70662	—

III. Tabelle der specifischen Volumina :

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valiansäure
Methyl	62,84	83,77	104,86	126,75	126,54	149,60
Aethyl	85,14	106,15	127,37	150,37	148,86	173,44
Propyl	106,83	128,06	149,87	173,89	173,71	197,47
Isobutyl	129,95	150,10	174,23	200,53	196,01	223,40
Amyl	150,21	—	195,04	221,52	223,04	—

Für die schon von Kopp (1) versuchte Entscheidung, ob das spec. Volum sich ändere, wenn an die Stelle eines normalen Alkohols oder einer normalen Säure die Isoverbindungen eintreten, konnte auch Elsässer nichts Bestimmendes erbringen; die Volumina der Isobuttersäureverbindungen waren nach Obigem in vier Fällen kleiner, in einem Falle (beim Amyläther) aber auch gröfser als die der normalen Buttersäure.

Die Abhandlung von A. Zander (2) über das *spec. Volum* flüssiger *organischer Verbindungen* ist im Auszuge auch in ein anderes Journal (3) übergegangen.

G. Beilby (4) untersuchte das spec. Gewicht eines *Paraffins* vom Schmelzpunkt 38, welches von Schiefernaphta stammte und eine deutlich krystallinische Structur besafs. Im festen Zustande war die Dichte = 0,874 bei 21°, im gelösten = 0,7956 bei der gleichen Temperatur; im geschmolzenen liefsen sich folgende Dichten feststellen : 0,783 bei 38°, 0,779 bei 43,4°, 0,775 bei 49°, 0,771 bei 54,5°, 0,767 bei 60° und 0,763 bei 65,5°. Da hiernach einer Temperaturerhöhung von 27,5° eine Verminderung des

(1) JB. f. 1868, 808 f. — (2) JB. f. 1882, 27 f. — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 69. — (4) Chem. Soc. J. 43, 388.

spec. Gewichts um 0,020 entsprach, so läfst sich hiernach berechnen, dafs dasselbe bei 21° für flüssiges Paraffin betrug = 0,7954; eine mit der für den aufgelösten Körper erhaltenen fast gleiche Zahl.

J. Jamin (1) führte in zwei längeren, wesentlich rein physikalischen Abhandlungen aus, dafs der *kritische Punkt* von *Gasen* definirt werden könne als diejenige Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit und sein gesättigter Dampf die gleiche *Dichte* besitzen. Er zeigte diefs namentlich bei der *Kohlensäure*, für deren Verflüssigung bei verschiedenen Drucken und Temperaturen Er Curven errichtete, sodann auch für Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Acetylen und Aethylen. — W. Ramsay (2) machte hierzu eine Prioritätsreklamation, in welcher Er auf Seine (3) bezügliche, bereits im Jahre 1880 veröffentlichte Arbeit aufmerksam macht.

Die Arbeit von E. H. Amagat (4) über die *Zusammendrückbarkeit* von *Gasen (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure)* ist sehr ausführlich auch in einem andern Journal (5) erschienen.

Cailletet (6) beschrieb des Ausführlichen einen von Ihm zur *Verflüssigung* von *Gasen* benutzten Apparat (7); die damit angestellten Versuche für die Comprimirung von *Aethylen* und *Sauerstoff* sind früher (8) schon mitgetheilt.

G. Wheeler (9) bemerkte, dafs wenn man in eine angesäuerte Lösung von Eisensulfat ein Stückchen Zink bringt und nun vorsichtig derart Wasser auf die Masse schüttet, dafs dieses sich mit ihr nicht mischt — der entbundene *Wasserstoff* an der Berührungsstelle der zwei Schichten mit erheblichen Widerständen zu kämpfen hat, ehe die Blasen durchdringen können. Er hält diefs für ein besonderes Phänomen.

(1) Compt. rend. **96**, 1448; **97**, 10. — (2) Phil. Mag. [5] **16**, 118; Compt. rend. **97**, 448. — (3) JB. f. 1880, 41 f. — (4) JB. f. 1882, 55. — (5) Ann. chim. phys. [5] **28**, 456, 464, 480. — (6) Ann. chim. phys. [5] **29**, 153. — (7) JB. f. 1882, 56. — (8) Daselbst, 117. — (9) Chem. News **48**, 76.

Berthelot (1) untersuchte das Absorptionsvermögen von *Wasserstoff* und *Sauerstoff* für *Platin* in seinen verschiedenen Zuständen und zwar 1) als Platin*schwamm*, 2) durch Ameisensäure reducirt und 3) als *Platinmohr*. Der dazu dienende *Apparat* ist im Originale des Ausführlichen beschrieben; er bestand im Wesentlichen aus einem mit der Luftpumpe in Verbindung stehenden Ballon mit langem Halse, welcher in einem Calorimeter stand und in welchen, sobald die erste nach dem Einfüllen des Metalls und Auspumpen vorgenommene Wägung beendigt war, das Gas zur Absorption kam. Nach der zweiten Wägung wird der Kolben langsam auf 200° unter Anwendung der Luftpumpe zur Austreibung des Gases erhitzt, eventuell unter Wiederholung der Operation. Es zeigte sich sogar, dafs manchmal diese Methode nicht genügt; in solchem Falle ist das Metall herauszunehmen und in einem Cylinder von schwer schmelzbarem Glase, gleichfalls unter Anwendung der Luftpumpe, bis zum beginnenden Schmelzen des letzteren zu erhitzen. Im Allgemeinen fand Er, dafs sich bei der Absorption *Hydrüre* beziehungsweise unbeständige *Oxyde* des *Platins* bilden und zwar nachweislich durch die Wärmetönung, mit welcher jene begleitet ist. Am besten ging der Procefs mit dem durch Ameisensäure reducirten Platin vor sich, welches die *Verbindungen* $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$ bildete, von denen die erstere + 42,6 und die letztere + 33,9 cal Verbindungswärme zeigten. Mit *Sauerstoff* entbindet das Platin eine sehr viel geringere Menge Calorien und überhaupt eine so kleine, dafs sie kaum mefsbar ist; auch liefs sich aus dieser eine *bestimmte* Verbindung von Platin und Sauerstoff *nicht* berechnen. Uebrigens konstatirte Er für *Platinmohr*, dafs es sich verschieden verhielt, je nachdem es zuvor 1, 3, 4 oder 5 mal im luftleeren Raum erhitzt wurde, ehe es mit Sauerstoff in Berührung kam. 95,9 g entwickeln nämlich damit im ersten Falle 0,0595, im zweiten 0,0469, im dritten 0,0125, im vierten nur 0,0116 cal. -- Durch die Bildung der Platinhydüre erklärt Er auch die Entzündung von *Knallgas* durch Platinmohr;

(1) Ann. chim. phys. [5] 30, 519.

die Hydrüre entbinden bei ihrer Entstehung ziemlich viel Wärme und diese werden durch Sauerstoff, gleichfalls unter Wärmeentwicklung (und Wasserbildung) zersetzt.

S. v. Wroblewski und K. Olzewski (1) haben interessante Beobachtungen und Versuche mitgetheilt über die Verflüssigung von *Sauerstoff*, *Stickstoff* und *Kohlenoxyd* sowie die Erstarrung von *Schwefelkohlenstoff* und *Alkohol*. Sie bedienten sich dazu eines in den Annalen der Physik ausführlich beschriebenen Apparats, welcher eine Modification des von Cailletet (2) angegebenen war. Die von Letzterem mittelst des flüssigen Aethylens (3) erzeugte niedere Temperatur von — 105° genügte zur Verflüssigung des Sauerstoffs nicht; man erhält aber eine hierzu ausreichende von — 136°, wenn man das flüssige *Aethylen* im Vacuum sieden läſst. Die *kritische Temperatur* des Sauerstoffs (4) wurde bei — 113° (annähernd), der kritische Druck bei ungefähr 50 atm gefunden, während nach einer Berechnung von E. Sarrau (5) auf Grundlage einer Formel von Clausius der kritische Druck 48,7 atm und die kritische Temperatur — 105° betragen sollte; Zahlen, welche mit den ersteren leidlich übereinstimmen. Der wahrscheinlichste Werth der *Dichte* des flüssigen Sauerstoffs ist nach einer sorgfältigen Berechnung v. Wroblewski's (6) gleich 0,899 bei — 130°. — Ueber die Verflüssigung von Stickstoff und Kohlenoxyd liegen genauere Beobachtungen noch nicht vor; doch zeigte sich, daſs die (noch nicht flüssigen) betreffenden, auf — 136° abgekühlten und unter 150 atm Druck stehenden Gase bei einer langsam bewirkten Expansion (so daſs der Druck nicht unter 50 atm sank) sich völlig verflüssigten. Beide so erhaltene farblose Flüssigkeiten scheinen ähnlichen Siedepunkt zu besitzen; sie wurden übrigens nur wenige Secunden lang beobachtet. — *Schwefelkohlenstoff* erstarrt bei etwa — 116° und

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 243 bis 257; Monatsh. Chem. **4**, 337, 415; J. pr. Chem. [2] **28**, 57, 59; Compt. rend. **96**, 1140, 1225, 1226; Chem. News **47**, 193 (Ausz.). — (2) JB. f. 1882, 56. — (3) Daselbst, 117. — (4) Compt. rend. **97**, 309. — (5) Daselbst **97**, 489. — (6) Ann. Phys. [2] **20**, 860; Compt. rend. **97**, 166.

wird bei — 110° wieder flüssig; der Erstarrungspunkt des *Alkohols* liegt bei etwa — 130,5°, bei — 129° erscheint letzterer dickflüssig wie Oel; *Phosphorchlorür* wird bei etwa — 111,8° fest. — Nach einer späteren Mittheilung von S. v. Wroblewski (1) beträgt die Temperaturerniedrigung, welche man bei der Ausdehnung des verflüssigten Sauerstoffs erhält — 186°. Wenn man bei dieser Temperatur den *Stickstoff* comprimirt und dann die erhaltene Flüssigkeit sich ein wenig ausdehnen läfst, so erhält man grofse, schneeähnliche Krystalle desselben.

R. Bunsen (2) untersuchte eingehend die Verdichtung *(Adhäsion)* von trockner *Kohlensäure* an blanken *Glas*flächen. Das Glas kam in Gestalt von überaus zarten, äufserst fein gesponnenen Glasfäden zur Verwendung und zwar von solcher Feinheit, dafs 150 g derselben einen Raum von nur 100 ccm einnahmen, einer Fadenlänge von 62 geographischen Meilen entsprachen und eine Oberfläche von 23 qm darboten. Zur Bestimmung des Gewichts, des Volums, der Oberfläche und des Querschnittes der Fäden dienten besondere, hier nicht mitzutheilende Methoden resp. Berechnungen, welche ergaben : auf 1 g des gesponnenen Glases gehen 1877,4 ein Meter lange Fäden, denen insgesammt zukommt a) eine Mantelfläche von 0,09450 qm, b) ein Querschnitt von 0,0000007982 qm und c) ein Volumen von 0,39911 ccm. Die Resultate der Beobachtung sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV	Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV
0,000	0,000	—	—	17,07	23,247	16,6	70,54
0,331	3,351	14,3	85,96	19,87	24,823	19,2	69,56
1,053	6,654	13,5	83,28	23,29	26,815	19,8	68,10
2,464	10,247	13,5	80,00	26,65	28,56	19,8	66,30
4,173	12,407	10,3	78,28	29,81	30,08	23,00	65,70
5,689	13,977	12,3	77,21	32,42	31,46	20,8	64,10
7,342	15,552	13,6	76,30	35,54	32,65	18,4	70,42
9,162	17,488	15,8	75,30	39,08	33,96	18,7	113,92
11,14	19,268	16,8	74,14	42,64	35,47	21,1	113,44
13,36	21,268	16,8	72,64	46,31	36,85	20,4	112,70
15,22	22,095	15,2	71,08	51,41	38,45	15,7	I10,64

(1) Compt. rend. 97, 1553. — (2) Ann. Phys. [2] 20, 545.

Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV	Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV
56,63	39,36	13,5	109,34	225,7	56,84	10,0	97,14
59,21	39,51	11,3	109,00	235,1	57,37	9,9	96,22
60,88	39,98	11,2	143,42	245,7	58,10	14,4	96,98
62,85	40,17	9,6	142,88	256,5	59,63	17,8	96,84
65,94	40,53	8,5	143,30	269,3	61,85	19,5	95,46
72,06	40,77	9,9	142,40	281,1	64,25	18,6	93,62
74,29	41,10	8,7	143,36	292,0	65,96	14,9	91,64
76,63	41,34	8,4	143,36	302,6	66,92	12,3	90,32
78,70	41,21	9,1	107,10	314,5	67,58	6,5	88,20
83,16	41,37	7,5	106,22	322,9	67,83	7,8	88,64
87,57	41,66	2,6	105,20	332,3	68,25	4,7	87,74
91,68	41,77	— 0,8	103,94	340,5	68,64	5,1	87,44
96,49	41,83	5,9	105,12	348,8	69,01	7,6	88,36
108,9	42,07	5,7	105,50	356,8	69,34	14,0	88,92
114,7	42,44	9,1	105,90	363,4	69,87	18,9	89,94
127,8	43,33	13,2	106,60	369,1	70,26	22,3	89,96
139,4	45,16	20,7	107,28	371,1	70,99	21,8	89,42
149,0	48,32	21,7	105,58	373,1	71,44	20,2	88,72
162,9	52,53	18,1	101,50	375,4	71,96	18,7	88,46
172,0	54,02	14,5	100,14	377,7	72,26	22,6	88,88
180,7	54,66	9,1	98,36	379,7	72,84	25,0	88,62
192,5	55,42	10,2	98,36	381,7	73,52	23,3	104,96
204,6	56,20	5,5	97,02	382,7	73,85	21,6	104,36
215,4	56,68	4,6	96,80	383,4	73,99	18,3	104,04

Columne I der Tabelle enthält die Zeiten (Zeiteinheit = 3 Tage = 72 Stunden), Columne II die condensirten Gesammtvolumina (in reducirten ccm) des Gases, Columne III die Temperaturen (in Centesimalgraden) und Columne IV die Drucke (Einheit des Quecksilberdrucks = 5 mm). Die auf die Weise zu construirenden (im Original gegebenen) Curven zeigten, dafs 1) ein stationärer Zustand der Gasverdichtung keineswegs nach wenigen Stunden oder Tagen, sondern nicht einmal in mehreren Jahren erreicht wird; dafs 2) während der dreijährigen Dauer der Versuche trotz der instantanen und allmählichen Druck- und Temperaturänderungen niemals eine bemerkbare Loslösung der an der Glasoberfläche verdichteten Kohlensäure stattfindet; dafs 3) plötzliche Aenderungen des Quecksilberdruckes von 0,3521 auf 0,5696 m, von 0,5450 auf 0,7171 m, von 0,7168 auf 0,5355 m, von 0,4431 auf 0,5248 m keine Veränderung im stetigen Verlaufe der Gasdichte erkennen lassen; dafs 4) innerhalb eines

Temperaturintervalls von + 23° bis — 0,8° mit steigender Temperatur eine Beschleunigung, mit abnehmender eine Verzögerung der Gasverdichtung erfolgt. Endlich ergab sich 5), dafs die (mit Einschlufs der 0,005 qm betragenden innern Oberfläche des Beobachtungsinstruments) 13,628 qm grofse *Glas*oberfläche an *Kohlensäure* aufgenommen hatte : nach Ablauf des ersten Jahres 42,91 ccm von 0° und 0,76 m, des zweiten Jahres 57,94 ccm, des dritten Jahres 69,98 ccm. Es wurden mithin in drei Jahren auf 1 qm Glasfläche verdichtet : 5,135 ccm von 0° und 760 mm Druck. Dieses überraschende und mit den bisherigen Beobachtungen (nach welchen man annahm, dafs ein Maximum der Gasverdichtung schon nach wenigen Stunden oder Tagen eintrete) vollständig in Widerspruch stehende Resultat kann indefs nach der Beschaffenheit des Glases und der darin fest gebundenen Kieselsäure unmöglich durch eine Verdrängung dieser mittelst Kohlensäure erklärt werden, sondern ist lediglich aus Adhäsionswirkung, beziehungsweise *capillarer Formwirkung* hervorgegangen. — Atmosphärische *Luft* verhält sich ähnlich wie die Kohlensäure gegenüber glatten Glasflächen, zum Unterschiede von porösen Körpern, wie Kohle, bei welchen sich schon nach verhältnifsmäfsig kurzer Zeit stationäre Zustände der Gasanhäufung einstellen.

Die Abhandlung von R. Clausius (1) über das Verhalten der *Kohlensäure* gegen Druck, Volum und Temperatur aus dem Jahre 1880 ist neuerdings noch einmal in einem anderen Journal (2) erschienen.

K. L. Bauer (3) beschrieb einige Vereinfachungen für das Experimentiren mit der *Luftpumpe.*

Mc'Leod (4) construirte einen Apparat zur Verdampfung von *Flüssigkeiten* im Vacuum über einem Wasserbad von 50°, der sich von den üblichen dadurch nicht unwesentlich unterscheidet, dafs er 1) etwa 50 ccm in zwei Stunden zur Verdampfung bringt, also erheblich rascher als jene arbeitet;

(1) JB. f. 1880, 56. — (2) Ann. chim. phys. [5] **30**, 358. — (3) Ann. Phys. [2] **20**, 542. — (4) Chem. News **43**, 384.

2) eine derartige sinnreiche Anordnung besitzt, dafs das verdampfende Wasser dazu dient, die Evacuirung zu erwirken.

A. Jarolimek (1) hat neue Gleichungen für die Beziehungen zwischen *Spannung* und *Temperatur* von *Dämpfen* (für *Wasser, Kohlensäure, Quecksilber, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff* und *Chlorkohlenstoff)* gegeben. Die nach Seiner Methode berechneten stimmen mit den bekannten, früher von Regnault gegebenen Werthen nahezu überein.

S. Koch (2) bestimmte die *Reibungsconstanten* des *Quecksilber*dampfes bei verschiedenen Temperaturen. Da nach den Untersuchungen über die specifische Wärme des Quecksilbers (3) dasselbe sich wie ein materieller Punkt verhält, so erschien es wahrscheinlich, dafs sein Dampf bezüglich der gegenseitigen Wirkung sich wie eine unveränderliche elastische Kugel verhalte, mithin die Reibungsconstante der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional sei. Es ergab sich indefs, dafs diefs nicht der Fall war. Die Potenz der absoluten Temperatur, welcher der Reibungscoëfficient proportional ist, findet sich für Quecksilberdampf im Intervalle von 270 bis 380° gleich 1,6; wonach der Durchmesser des *Quecksilbermoleküls* ungefähr der Gröfse $(1/T)^{0,55}$ proportional wäre, wenn T die absolute Temperatur bezeichnet. Folgende Tabellen geben die Versuchsdaten für zwei Capillaren.

Capillare I:
R = 0,0042456 cm l = 9,875 cm:

	p_1 cm	p_2 cm	T Sec.	Q mg	t°	μ beob.	μ ber.	Fehler
1	24,9	2,1	2423	13,75	301	0,000532	0,000533	— 0,2
2	26,5	2,1	1686	10,8	304	531	538	— 1,3
3	30,33	1,1	3235	25,83	311	555	549	+ 1,1
4	41,93	1,15	2261	32,3	326	578	571	+ 1,2
5	68,63	0,8	1937	67,71	352	608	611	— 0,5
6	69,04	2,0	1443	51,1	352	607,5	611	— 0,5
7	92,52	2,34	1031	60,98	368	643	637	+ 0,9
8	92,66	1,2	1059	61,85	368	644	637	+ 1,1
9	92,93	2,4	855	50,67	368,4	640	638	+ 0,3
10	95,08	1,3	1233	75,6	370	646	640	+ 0,9
11	96,6	1,1	1027	65,28	371	643	642	+ 0,1

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 989; **87**, 522; Monatsh. Chem. **4**, 193. — (2) Ann. Phys. [2] **19**, 857. — (3) Kundt und Warburg, JB. f. 1875, 52; f. 1876, 67.

Capillare II :

	p_1 cm	p_2 cm	T Sec.	Q mg	t°	μ beob.	μ ber.	Fehler
1	13,22	1,4	3317	11,42	278	0,000494	0,000492	+ 0,4
2	32,0	1,2	1630	28,4	313	551	552	— 0,2
3	40,6	1,2	2300	60,84	324,4	575	569	+ 1,1
4	85,4	1,6	1503	150,4	363,5	631	630	+ 0,1
5	93,5	1,8	1092	127,9	369	641	639	+ 0,3
6	104,8	2,25	1029	148,6	375	645	648	— 0,5
7	113,1	0,7	1043	171,1	380	654	656	— 0,3

Unter p_1 und p_2 ist der an den beiden Enden der Capillaren beobachtete Druck, gemessen in der Höhe einer Quecksilbersäule von 0°; unter T die Durchflufszeit in Secunden; unter Q das Gewicht des in dieser Zeit überdestillirten Quecksilbers in mg; unter t die aus p_1 berechnete Temperatur; unter μ beob. der aus den Versuchsdaten berechnete, unter μ ber. der aus der nachstehenden Gleichung berechnete *Reibungscoëfficient*; unter „Fehler" eine Vergleichung dieser beiden Werthe verzeichnet. Setzt man die Reibungsconstante μ einer Potenz der absoluten Temperatur proportional, so ergiebt sich für Quecksilber zwischen 270 und 380° $\mu = \mu_0 (1 + \alpha t)^{1,60}$; worin $\mu_0 = 0,000126$ ist, wenn man für den thermischen Ausdehnungscoëfficienten des *ungesättigten* Quecksilberdampfes denjenigen der Luft setzt. — Er berechnete gleichfalls den *Molekulardurchmesser* des *Quecksilber*dampfs im Vergleich zu *Wasserstoff* bei 300°. Sind μ und Ω Reibungscoëfficient und Molekulargeschwindigkeit bei der absoluten Temperatur T, ϱ die Dichte und l die Weglänge bei dem Drucke von 760 mm und bei T° für Quecksilberdampf und haben die gestrichenen Gröfsen dieselbe Bedeutung für Wasserstoff, so ist $\frac{l}{l'} = \frac{\mu}{\mu'} \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \frac{\Omega}{\Omega'}$ und es verhalten sich bei gleicher Molekülzahl in der Raumeinheit die Molekulardurchmesser : $\frac{s}{s'} = \sqrt{\frac{l}{l'}}$. Nach Kundt und Warburg (1) ergiebt sich die Reibungsconstante des Wasserstoffs

(1) Siehe die JB. f. 1875, 33 angeführte Abhandlung; vgl. auch v. Obermayer, JB. f. 1876, 42 f.

bei 300° zu μ = 0,000142; das Verhältniſs der Dichten ist gleich dem der Molekulargewichte = 1 : 100, das der Molekulargeschwindigkeiten ist 1698/169 = 10,05, woraus das Verhältniſs der Molekularvolumina resultirt : $(s/s')^3 = 4{,}39$. Bei 0° ist dagegen nach derselben Berechnung das gleiche Verhältniſs von Quecksilber zu Wasserstoff = 12,9.

Mc Leod (1) prüfte die *Spannung* des *Quecksilberdampfes* bei gewöhnlicher Temperatur auf eine etwas rohe Weise derart, daſs Er in ein verschlieſsbares Gefäſs ein mit Quecksilber gefülltes Rohr brachte, das Gefäſs verschloſs und nach neun Tagen resp. einem Monat das in dasselbe verdampfte Quecksilber mittelst Auflösen und Titriren bestimmte. Er fand auf diese Weise, daſs 1 Liter Luft 0,00006316 g Quecksilber enthielt, wonach sich die Dampfspannung desselben (bei etwa 20°) zu 0,00574 mm berechnet. Hiernach scheint es, als ob die von Hagen (2) gegebene Zahl zu hoch sei.

Isambert (3) hat im Verlauf Seiner (4) Untersuchungen über *Dampfspannungen* auch die *Sulfhydrate* von *Aethyl-* und *Diäthylamin* untersucht. *Diäthylaminsulfhydrat* wurde durch directe Vereinigung der Componenten in Barometerröhren dargestellt; es krystallisirt in weiſsen Massen; Seine Maximal-Dampftension ist 150 mm bei etwa 10°. Unter den gleichen Bedingungen besitzt das Diäthylamin selbst eine Tension von 120 mm, während das feste Sulfhydrat in Gegenwart von überschüssigem Diäthylamin die gleiche Tension (120 mm) giebt. Dieselbe bleibt ebenfalls unveränderlich und gleich bei sämmtlichen zwischen 6 und 22° befindlichen Temperaturen. — Verschieden von dem Verhalten des Diäthylaminsulfhydrats ist das von *Aethylaminsulfhydrat*, welches im Uebrigen analog jenen aus den Componenten entsteht. Die Bildung geht indeſs nur allmählich und erst beim Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff vor sich, während sie beim Diäthylaminderivat sogleich statt-

(1) Chem. News 48, 251. — (2) JB. f. 1882, 65. — (3) Compt. rend. 96, 708. — (4) JB. f. 1882, 238.

findet. Die Dampftension des Monoäthylderivats beträgt nur 48 mm bei 13°.

Die Arbeit von J. Drecker (1) über die innere *Ausdehnungsarbeit* von *Flüssigkeitsgemischen* : Wasser-Alkohol, Schwefelkohlenstoff-Alkohol, Chloroform-Alkohol, Chloroform-Schwefelkohlenstoff, ist wesentlich rein physikalischen Inhalts. Im Gegensatz zu Schüller (2) fand Er die Differenzen zwischen den *specifischen Wärmen* bei constantem Volum $c_v - c'_v$ von *Chloroform-Schwefelkohlenstoff*-Gemischen stets negativ, aber sehr klein und niemals gröfser als die von Schüller (3) für diejenigen bei constantem Druck $c_p - c'_p$ angegebenen. Hiernach kann man auf die Constanz der specifischen Wärme für dieses Gemisch schliefsen. Bei den anderen, *Alkohol* enthaltenden Gemischen war dagegen die specifische Wärme sowohl bei constantem Druck als bei constantem Volum gröfser als die unter Annahme der Constanz der specifischen Wärme der Bestandtheile berechnete. Da indefs die Differenzen $c_v - c'_v$ stets kleiner als die $c_p - c'_p$ sind, so folgt daraus, dafs die innere Arbeit, welche bei der Ausdehnung geleistet wird, in den Gemischen eine gröfsere ist als in den getrennten Bestandtheilen. Hiernach dürfte man den Clausius'schen Satz von der Constanz der wahren *Wärmecapacität* auch für diese Gemische aufrecht erhalten unter der Annahme, dafs auch diejenige innere Arbeit, welche bei constantem Volum bei der Temperaturerhöhung geleistet wird, für Gemische eine gröfsere als für die getrennten Bestandtheile ist.

W. Lenz (4) stellte folgende Formeln auf zur Feststellung des Verhältnisses, in welchem zwei *Lösungen* von bekanntem Procentgehalt gemischt werden müssen, um ein Gemisch von bestimmtem Gehalt zu erzielen. Dieselbe beruht auf der einfachen Entwicklung von drei Gleichungen mit drei Unbekannten. Sei x die gesuchte Menge der Flüssigkeit von a Proc.; y die von b Proc. und z die zu mischende von c Proc., so ist

(1) Ann. Phys. [2] [illegible], 870 bis 896. — (2) JB. f. 1870, 89 ff. — (3) Daselbst, 91. — (4) Rep. anal. Chem. 1883, 181.

1) $xa + yb = (x + y)c$ und 2) $x + y = z$; $(a + b > c)$. Daher $y = z(c - a) / b - a$; $x = z(c - b) / a - b$ und $z = [x(c - a) / b - c] + x$ oder auch $z = [y(c - b) / a - c] + y$.

Die Arbeit von F. M. Raoult (1) über das *Erstarren von Lösungsmitteln* ist ausführlich dem Inhalt gemäfs von Debray (2) besprochen, welcher Letzterer einige Bemerkungen daran knüpft. — Raoult (3) zeigte sodann in neuen Abhandlungen die schon angeführte Gesetzmäfsigkeit bei neuen Beispielen und zwar für anorganische und organische Säuren, anorganische und organische Basen (Amine und Nicotin). Die *„molekulare" Temperaturerniedrigung* des Schmelzpunkts von Wasser als Lösungsmittel fand Er bei *Säuren* (anorganische wie organische) ± 40 und (in einer anderen Gruppe) ± 20 in übrigens sehr weiten Grenzen schwankend. Hierdurch kam er nichtsdestoweniger zur Ueberzeugung, dafs dem *metaphosphors. Natrium* nicht die übliche, sondern die verdoppelte Formel $Na_2P_2O_6$ beizulegen sei. Obigen Zahlen entsprechen auch zwei Gruppen der *Basen,* deren Werthe gleichfalls sich in erheblich weiten Grenzen bewegen. Die stärkeren Basen resp. Säuren zeigen die gröfsere molekulare Temperaturerniedrigung (± 40) der ersten Gruppe, so dafs in die zweite Gruppe (± 20) sämmtliche organische Säuren und (mit Ausnahme der Ammoniumhydrate) auch sämmtliche organische Basen hineinpassen. Auf die Weise scheint es auch möglich zu sein, durch Feststellung der Daten für die molekulare Temperaturerniedrigung eines bestimmten Lösungsmittels *(Wasser)* zu entscheiden, welche Säure resp. Base im Stande ist, eine andere aus ihrem Lösungsmittel entweder zu verdrängen oder auch sich mit ihr darin zu theilen. Eine ganze Reihe *organischer* heterogener Substanzen ertheilen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, dem Wasser eine fast gleiche molekulare Temperaturerniedrigung :

(1) JB. f. 1882, 71. — (2) Compt. rend. **97**, 825. — (3) Daselbst **96**, 560, 1653; **97**, 941; Ann. Phys. [5] **28**, 133.

Substanz	Formel	M = Mol.-Gewicht	A = Coëfficient der Temperaturerniedrigung	T = Molekulare Temperaturerniedrigung = M. A. beob.	berechn.
Methylalkohol .	CH_4O	32	— 0,541	17,3	17,5
Aethylalkohol .	C_2H_6O	46	0,376	17,3	16,6
Butylalkohol . .	$C_4H_{10}O$	74	0,232	17,2	16,0
Glycerin . . .	$C_3H_8O_3$	92	0,186	17,1	18,5
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	0,099	18,0	18,1
Invertzucker . .	$C_6H_{12}O_6$	180	0,107	19,3	18,5
Milchzucker . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,052	18,1	18,7
Rohrzucker . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,054	18,5	18,6
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	286	0,060	17,2	17,7
Phenol	C_6H_6O	94	0,165	15,5	16,1
Pyrogallol . . .	$C_6H_6O_3$	126	0,129	16,3	18,0
Chloralhydrat .	$C_2Cl_3HO . H_2O$	165,5	0,114	18,9	—
Aceton	C_3H_6O	58	0,294	17,1	16,5
Ameisensäure .	CH_2O_2	46	0,419	19,3	21,0
Essigsäure . .	$C_2H_4O_2$	60	0,317	19,0	18,7
Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	88	0,212	18,7	17,1
Oxalsäure . . .	$C_2H_2O_4$	90	0,255	22,9	22,5
Milchsäure . .	$C_3H_6O_3$	90	0,213	19,2	18,7
Aepfelsäure . .	$C_4H_6O_5$	134	0,139	18,7	20,0
Weinsäure . . .	$C_4H_6O_6$	150	0,130	19,5	20,6
Citronensäure .	$C_6H_8O_7$	192	0,101	19,3	20,0
Aether	$C_4H_{10}O$	74	0,224	16,6	16,0
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	88	0,202	17,8	17,1
Cyanwasserstoff .	HCN	27	0,718	19,4	20,0
Acetamid . . .	C_2H_5NO	59	0,301	17,8	17,7
Harnstoff . . .	CH_4N_2O	60	0,286	17,2	20,0
Ammoniak . . .	NH_3	17	1,117	19,9	18,7
Aethylamin . .	C_2H_7N	45	0,411	18,5	16,5
Propylamin . .	C_3H_9N	59	0,312	18,4	16,1
Anilin	C_6H_7N	93	0,164	15,3	16,0

Die Coëfficienten der Temperaturerniedrigung sind die Werthe für 1 g Substanz auf 100 g Wasser. Die in der letzten Columne berechneten Zahlen sind abgeleitet von der „atomistischen“ Temperaturerniedrigung, für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche in runden Zahlen ergab: C = 15, H = 15, O = 30, N = 30. Hieraus glaubt Er auch folgern zu dürfen, dafs die *atomistische* Temperaturerniedrigung für ein jedes Element in den organischen Verbindungen constant sei und meint nun demgemäfs, dafs man das *Molekulargewicht* einer organischen Substanz mit Hülfe dieser Daten be-

stimmen könne aus der Temperaturerniedrigung seines Lösungsmittels.

J. A. Groshans (1) brachte eine rein theoretische Abhandlung über *wässerige Lösungen*, in welcher Er die Berechnungen von α für die Interpolationsformel

$$d = 1 + \frac{\alpha}{\frac{100 - p'}{p} + \beta}$$

ausführte, in welcher letzteren p das Gewicht eines löslichen Körpers und d die Dichte bedeutet. 100 — p war die Wassermenge, die zur Lösung diente. Einen Auszug läfst die Arbeit leider nicht zu.

Nach einer Beobachtung von Sp. U. Pickering (2) kann eine *übersättigte Lösung* (von *Kupfersulfat*) auch bei Gegenwart von ausgeschiedenen Krystallen des betreffenden Salzes entstehen.

W. Alexejew (3) zieht aus Untersuchungen über *Lösungen* von *Anilin*, *Phenol*, *Salicylsäure* (4) und *m-Mononitrobenzoësäure* in Wasser folgende allgemeine Schlüsse: 1) Die Hypothese, nach welcher Körper vor ihrer Auflösung zunächst in den flüssigen Zustand übergehen, ist unrichtig. 2) Die Löslichkeit eines Körpers wird von der Cohäsionskraft seiner *Moleküle* bedingt, wonach die Löslichkeit um so gröfser, je schwächer diese Kraft ist. 3) Der Unterschied zwischen Lösungen und chemischen *(Molekül-) Verbindungen* ist wesentlich dahin zu präcisiren, dafs bei ersteren die Gleichartigkeit durch Temperaturerniedrigung, bei letzteren durch Temperaturerhöhung gestört wird. 4) Von eigentlichen Lösungen zu unterscheiden sind die flüssigen *Gemische*; diese verhalten sich zu jenen, wie isomorphe Gemenge zu Legirungen. 5) *Uebersättigte* Lösungen sind solche, in denen der gelöste Stoff überkühlt ist, d. h. trotz

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 492 bis 512. — (2) Chem. News **47**, 85. — (3) Ber. 1883, 2273 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **40**, 193 (Ausz.). — (4) JB. f. 1882, 80, wo der russische Name deutsch Alexeew wiedergegeben ist.

einer unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur sich dennoch im flüssigen Zustande befindet. Folgende Beobachtungen wurden für Anilin, resp. Phenol resp. m-Nitrobenzoësäure gemacht :

I. Gehalt an *Anilin* in Procenten.

3,11	3,58	5,25	14,11	21,01	36,87	74,06	84,03	93,96	94,57	95,02	95,42

Temperatur der Trübung der Lösung :

+ 16°	55°	77°	142°	156°	164,5°	157,5°	137°	68°	39°	25°	8°

II. Gehalt an *Phenol* in Procenten.

7,12	10,20	15,31	26,15	28,55	36,70	48,86	61,15	71,97

Temperatur der beginnenden Trübung :

+ 1°	45°	60°	67°	67°	67°	65°	53°	20°

III. Gehalt an *m-Nitrobenzoësäure* in Procenten.

73,77	60,45	55,78	40,18	21,30	11,38	6,90	4,06	3,69	3,05	2,03

Temperatur der beginnenden Trübung :

+ 61° (*)	99°	103°	107,5°	103,5°	101°	90,5°	76°	73,5°	66°	50° (*)

In den beiden mit einem (*) bezeichneten Fällen schied sich feste, in allen anderen der Gruppe III dagegen *flüssige* m-Nitrobenzoësäure aus. Die Lösungen der flüssigen Säure unterhalb 107° müssen daher als übersättigte (überkühlte) angesehen werden. Für Wasser und Anilin wie für Wasser und Phenol ergiebt sich dagegen nach obiger Tabelle, daſs hier wirklich Flüssigkeit in Flüssigkeit gelöst ist. Indeſs gelang es dennoch, eine Lösung von *festem* Phenol in Wasser auf die Weise darzustellen, daſs man eine ungesättigte (6,45 procentige) auf — 1° abkühlte, wodurch Eis sich abschied, dann einen Phenolkrystall hinzubrachte, welcher ein Gemenge von Phenol und Eis ausfällte, und endlich auf + 9° erwärmte. Hierdurch entstand eine völlig klare Lösung, welche beim Abkühlen *krystallinisches* Phenol abschied. — Die Temperatur der eintretenden Trübung bei *Lösungen* scheint ein gutes Erkennungsmittel für die Rein-

heit der betreffenden Substanzen zu sein, da kleine Verunreinigungen dieselbe erheblicher als die Siedetemperatur verändern.

S. v. Wroblewski (1) hat Seine (2) Versuche über die Löslichkeit der *Kohlensäure* in Wasser ausführlich auch an anderer Stelle mitgetheilt.

Pagliani und A. Emo (3) constatirten, dafs *Ammoniak* wie in Aethyl- (4) auch in Propyl- und Isobutylalkohol viel weniger löslich als in Wasser sei.

W. W. J. Nicol (5) fand, dafs *Chlorammonium* von anderen Salzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur ohne Krystallwasser krystallisiren, in *Lösung* insofern eine Ausnahme macht, als es beim Lösen in Wasser keine *Contraction* erfährt. Die sonst zur Untersuchung hinzugezogenen Salze waren die *Chloride*, *Bromide* und *Jodide* von *Kalium* und *Natrium*, für welche die Contraction, welche durch 1 Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser hervorgebracht wird, zwischen 0,005 und 0,006 liegt. — Neben Chlor- wurde auch noch *Brom-* und *Jodammonium* auf die Aenderung ihres specifischen Gewichts in Lösung untersucht, welche Untersuchung folgende Daten aufwies :

	p	d_1	d_2
NH_4Cl 1,53	20,68	1,06008	1,07515
	14,84	1,04408	1,05219
	8,64	1,02603	1,02872 ;

	p	d_1	d_2
NH_4Br 2,376	21,28	1,12976	1,1408
	15,81	1,09048	1,0973
	10,81	1,06265	1,0669 ;

	p	d_1	d_2
NH_4J 2,464	18,58	1,12631	1,1241
	10,92	1,07118	1,0694
	6,71	1,0394	1,0381 .

In dieser Tabelle giebt p den Procentgehalt der Lösung an Salz, d_1 das gefundene und d_2 das nach der Formel $100/(p/d + P/D)$ berechnete specifische Gewicht an, in welcher letzteren P und D Procentgehalt und specifisches Gewicht des Wassers bedeuten.

(1) Ann. Phys. [2] **18**, 290. — (2) JB. f. 1882, 75 f. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 278 (Ausz.). — (4) Naccari und Pagliani, in der JB. f. 1880, 75 erwähnten Abhandlung. — (5) Ann. Phys. Beibl. **7**, 567.

Es wurde als Einheit Wasser von 20° gewählt; die unter der Formel stehende Zahl zeigt die Dichte des festen Salzes an. Hiernach erfahren die Lösungen von Chlor- und Bromammonium eine Abnahme, die von Jodammonium aber eine Zunahme des specifischen Gewichts gegenüber dem theoretischen; erstere Salze *dissociiren* sich mithin in wässeriger Flüssigkeit, während diefs bei Jodammonium zunächst zweifelhaft bleibt. Indefs scheint auch das letztere Dissociation zu erleiden, daraus ersichtlich, dafs die Contraction für 1 Mol. auf 100 Mol. Wasser berechnet nicht die obige, sondern nur 0,0015 ist.

L. C. de Coppet (1) bestimmte die Löslichkeit von *Chlor-*, *Brom-* und *Jodkalium*, sowie *Chlor-*, *Brom-* und *Jodnatrium* des Sorgfältigen und verglich sie mit den Resultaten früherer Beobachter. Zur Einhaltung bestimmter Temperaturen bediente Er sich eines Glycerinbades in Form eines aus Kupfer gearbeiteten *Apparats* von 18 Litern Inhalt, welcher zum Hineinsehen seitliche Verschlüsse aus Glas besafs und zur Regulirung der Temperatur mit einem d'Arsonval'schen Thermoregulator (2) versehen war. Die Salze wurden in Intervallen von 1 bis 5 Graden ansteigend, anfangend bei —22° (auch resp. —21, — 17, —14, —13, —11°), bis über 100° untersucht und wurde nach den eigenen sowie früheren Beobachtungen für jedes Salz die entsprechende Interpolationsformel berechnet. Mit Umgehung der ausführlichen Tabellen sollen hier nur die Löslichkeitsformeln angegeben werden. Diese waren : für Chlorkalium S = 28,51 + 0,2837 t; Bromkalium S = 54,43 + 0,5128 t; Jodkalium S = 126,23 + 0,8088 t; wasserfreies Bromnatrium NaBr (beobachtet von + 44° an) S = 110,34 + 0,1075 t; wasserfreies Jodnatrium (beobachtet von + 64,7° an) S = 264,19 + 0,3978 t; wasserfreies Chlornatrium S = 34,359 + 0,0527 t. Für das wasserhaltige *Bromnatrium* $NaBr . 2 H_2O$ liefs sich keine Interpolationsformel finden, ebensowenig für das entsprechende *Jodnatrium* $NaJ . 2 H_2O$; für letzteres wurde übrigens beobachtet, dafs seine bei —17,25°

(1) Ann. chim. phys. [5] **30**, 411. — (2) JB. f. 1881, 1075.

gesättigten Lösungen bei — 14° plötzlich das *Salz* NaJ . 5 H_2O abscheiden. Die Löslichkeitscurven von *wasserfreiem* Chlor-, Brom- und Jodkalium sowie Chlor-, Brom- und Jodnatrium werden durch gerade Linien repräsentirt, diejenigen der letzteren beiden *wasserhaltigen* Salze NaBr . 2 H_2O und NaJ . 2 H_2O dagegen durch gekrümmte.

W. W. J. Nicol (1) hat Beiträge zur *Theorie* der *Salzlösungen* gebracht. Er prüfte namentlich die geläufige Ansicht näher, wonach ein Salz als *Molekülverbindung* in Wasser zur Auflösung kommt und fand dieſsbezüglich, daſs wenn auch in manchen, doch keineswegs in allen Fällen diese Theorie gelten könne (2). Zum Beweise hierfür diente Ihm zunächst die *Volumänderung*, welche ein Körper beim Auskrystallisiren aus Wasser je nach der Temperatur erfährt, bei welcher dieses stattfindet und wiederholte Er zu dem Ende die einschlägigen Versuche von Kremers (3). Dieser fand, daſs wenn die Löslichkeit eines Salzes mit der Temperatur wächst, das *specifische Gewicht* desselben (im festen Zustande) mit der steigenden Temperatur der Lösung, aus welcher es auskrystallisirt, abnimmt. Nimmt aber umgekehrt mit der Temperaturerhöhung die Löslichkeit eines Salzes ab, so steigt sein specifisches Gewicht. Die Versuche wurden an *salpeters. Kalium*, *schwefels. Natrium* und *Chlornatrium* angestellt :

Salz	t°	Spec. Gewicht	Salz	t°	Spec. Gewicht	Salz	t°	Spec. Gewicht
KNO_3	20°	2,10355	Na_2SO_4	40°	2,66180	NaCl	20°	2,16171
„	110°	2,09916	„	110°	2,66372	„	108°	2,15494
Differenz — 0,00439			Differenz + 0,00192			Differenz — 0,00677		

Aus diesen Resultaten geht also hervor, daſs die intramolekulare Anziehung der Salze von der Temperatur beeinfluſst ist und

(1) Ber. 1883, 2160; Phil. Mag. [5] 15, 91; vgl. Dossois, JB. f. 1867, 92. — (2) Vgl. S. 85. — (3) In der JB. f. 1852, 14 erwähnten Abhandl.

zwar in Verbindung mit ihrer Löslichkeit. Bei Zunahme der letzteren wird die Anziehung schwächer, bei Abnahme derselben (Natriumsulfat) stärker. — In vielen Fällen findet zwar eine *Contraction* bei der Auflösung eines Salzes in Wasser statt, allein Nicol zeigte bereits an anderer Stelle (1), daſs Ammoniumsalze davon eine Ausnahme machen. Aber auch in jenem Falle des Eintretens der Contraction steht doch die Zunahme derselben keineswegs in einem einfachen Verhältniſs zu derjenigen gelöster Salzmoleküle. Ist letztere eine stets gleiche, so ist die Zunahme der Contraction eine stetig abnehmende (2). Dieſs prüfte Er an dem specifischen Gewicht „molekularer" Lösungen (das heiſst $^1/_2$ bis 10,99 Mol. NaCl auf 100 Mol. H_2O) von *Chlornatrium*, welches ergab :

t°	Concentration	spec. Gewicht	Differenz
20°	$^1/_2$ NaCl	1,01145	$\frac{0,02226}{2}$
„	1 NaCl	1,02258	0,02131
„	2 NaCl	1,04389	0,02048
„	3 NaCl	1,06437	0,01972
„	4 NaCl	1,08409	0,01857
„	5 NaCl	1,10266	0,01833
„	6 NaCl	1,12099	0,01739
„	7 NaCl	1,13838	0,01665
„	8 NaCl	1,15503	0,01637
„	9 NaCl	1,17140	0,01567
„	10 NaCl	1,18707	0,01484
„	10,99 NaCl	1,20191	

Wasser bei 20° = 1.

Hiernach zeigt es sich, daſs, je gröſser die Anzahl der gelösten Salzmoleküle, desto geringer ist die Attraction der ungleichartigen Moleküle (von Wasser und Salz) und desto stärker die der gleichartigen. Aehnliches wurde gefunden bei der Verdünnung einer „molekularen" (1 Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser) Salzlösung mit Wasser. Die in nachfolgender Tabelle angegebenen Verdünnungen sind stets mit dem gleichen (resp. verdoppelten) Volum Wasser vorgenommen :

(1) Dieser JB. S. 87. — (2) Vgl. Gerlach, JB. f. 1859, 42 ff.

Salz	Spec. Gewicht	Erste Verdünnung (100 Mol.) spec. Gew.	C	Zweite Verdünnung (200 Mol.) spec. Gew.	C	Dritte Verdünnung (400 Mol.) spec. Gew.	C	Vierte Verdünnung (800 Mol.) spec. Gew.	C
NaCl	1,02252	1,01142	16	1,00571	1				
KCl	1,02542	1,01283	12	1,00641	0				
$NaNO_3$	1,03304	1,01667	15	1,00841	7	1,0042	0		
KNO_3	1,03379	1,01706	16	1,00857	4	1,00428	0		
$KClO_3$	1,04131	1,02088	23	1,01052	8	1,00529	8	1,00265	0

Wasser bei 20° = 1; C = Contraction; Volum vor Mischung = 100,000.

Obige Volumveränderungen lassen sich durch die Annahme, dafs bei einer jeden Verdünnung das Salz sich mit einer neuen Wassermenge vereinigt deshalb nicht wohl erklären, weil nach Guthrie (1) ein Salz nur so viel Wasser binden kann, als zur Entstehung seines Kryohydrats erforderlich ist, also für Chlornatrium 10,5 H_2O u. s. w. (2), während letzteres nach obiger Tabelle 200 Mol. hätte binden müssen, das Chlorkalium gleichfalls, salpeters. Natrium 400 u. s. w. Mifst man das specifische Gewicht einer gleich verdünnten Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen, so findet man, dafs bei Salzen, deren Löslichkeit mit der *Temperatur* bedeutend zunimmt, eine Temperaturerhöhung die *Contraction* beim Verdünnen vermindert, während sie jene Salze, deren Löslichkeit fast constant bleibt, kaum beeinflufst :

Salz	t°	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht nach Verdünnung	Mittleres spec. Gewicht	C	Löslichkeit
NaCl	20°	1,02257	1,01147	1,01128	17 +	10,99 Mol.
	40°	1,02182	1,01103	1,0109	13	11 + „
KCl	20°	1,02569	1,01301	1,01284	17	8 + „
	40°	1,02516	1,01272	1,01258	14	9 + „
$NaNO_3$	20°	1,03161	1,01596	1,0158	15 +	10 + „
	40°	1,02998	1,01509	1,01499	10	18 + „
KNO_3	20°	1,03352	1,01692	1,01676	16	5 + „
	40°	1,03282	1,01619	1,01616	8	10 + „
$KClO_3$	20°	1,04131	1,02088	1,02065	23	1 + „
	40°	1,04014	1,02024	1,02007	17	(2 —?) „

Löslichkeit von x Mol. auf 100 H_2O.

(1) JB. f. 1875, 66 f. — (2) Daselbst.

Auch diese Thatsachen sind nicht wohl mit der Bildung von Molekülverbindungen zwischen Salz und Wasser zu vereinbaren, ebensowenig Versuche von Berthelot (aus dem Jahre 1875), welcher fand, dafs je höher die Temperatur beim Lösen eines Salzes sei, desto gröfser die Wärmeentbindung. Letzteres ist mit der Annahme, dafs ein Salz sich bei höherer Temperatur mit weniger Wasser als bei niederer vereinige, wohl gänzlich unverträglich. — Endlich wurde von Ihm auch der Ausdehnungscoëfficient von Salzlösungen zwischen 20 und 100° in Berücksichtigung gezogen, zum Theil nach den Untersuchungen von Kremers (1). Sind nämlich die Eingangs erwähnten Betrachtungen richtig, so mufs bei einer verdünnten Lösung die Ausdehnung durch Wärme eine gröfsere als bei einer concentrirten sein, weil bei dieser letzteren durch die Wärme eine Anziehung der Salzmoleküle unter sich, welche eine Contraction herbeiführt, im verstärkten Mafse hervortritt. Diefs wurde für *Chlorkalium*, *-natrium* und *-lithium* erwiesen :

KCl					NaCl				
t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ	t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ
20°	100,000	0	100,000	0	20°	100,000	0	100,000	0
40	100,700	+ 107	100,807	+ 214*	40	100,730	+ 137	100,895	+ 302
60	101,626	+ 110*	101,727	+ 217	60	101,673	+ 157*	101,860	+ 364*
80	102,767	+ 60	102,782	+ 87	80	102,826	+ 125	102,983	+ 282
100	104,134	+ 5	103,954	— 175	100	104,187	+ 58	104,213	+ 84

LiCl				
t°	Vol. 10 s. a.	Δ	Vol. 40 s. a.	Δ
20°	100,000	0	100,000	0
40	100,613	+ 20*	100,592	— 1
60	101,480	— 84	101,327	— 189
80	102,565	— 186	102,206	— 495
100	103,866	— 268*	103,220	— 909

(1) JB. f. 1857, 68.

Das Sternchen * in obiger Tabelle bedeutet den Punkt der gröfsten Ausdehnung; s. a. bezeichnet „Salzatome“ nach dem früheren Ausdruck von Kremers (besser Salzmoleküle), Δ die Ausdehnung (Differenz zwischen dem Volum der Lösung und dem von Wasser der gleichen Temperatur).

W. A. Tilden und W. A. Shenstone (1) fanden, dafs bei Temperaturen oberhalb 100° für *Salzlösungen* die Regel gilt, dafs die am leichtesten *schmelzbaren* Körper bei steigender Wärmezufuhr erheblich mehr an Löslichkeit zunehmen, als die schwerer schmelzbaren. Diefs wurde nicht nur für ähnliche Verbindungen *(Chlor-, Brom-* und *Jodkalium)*, sondern auch für solche, wie *chlors. Kalium* und *Chlorkalium* constatirt. Letztere Salze gaben folgende Daten :

Salze	Schmelzpunkt	Löslichkeit bei			
		0°	100°	130°	180°
Chlors. Kalium . . .	359°	3,3	56,5	88,5	190
Chlorkalium	734°	29,2	56,5	66	78

Natriumsulfat, welches bekanntlich die gröfste Löslichkeit bei 34° (Schmelzpunkt des als $Na_2SO_4 . 10H_2O$ vorhandenen Salzes) zeigt, gab ein noch viel geringeres Wachsthum derselben oberhalb 100°, als Chlorkalium :

Gewicht von wasserfreiem Sulfat, gelöst in 100 Thln. Wasser bei							
0°	34°	100°	120°	140°	160°	180°	230°
5	78,8	42,7	41,95	42,00	42,9	44,25	46,4

Hiernach ist es nicht denkbar, dafs Salze allgemein als Hydrate in Lösung seien.

J. Wagner (2) untersuchte eine grofse Menge von *Chloriden, Nitraten* und *Sulfaten* von *Metallen* auf die *Zähigkeit* ihrer Lösungen (3), woraus folgendes hervorgeht. Die von

(1) Lond. R. Soc. Proc. 35, 345. — (2) Ann. Phys. [3] 18, 259. — (3) Siehe namentlich Přibram und Handl, JB. f. 1881, 81 bis 86.

Poiseuille (1) gegebene Gleichung für die Aenderung der Zähigkeit des Wassers mit der *Temperatur* $Z_t = Z_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ trifft für *Salzlösungen* nicht völlig zu; hierfür sind vielmehr vier Glieder der Reihe, mithin $Z_t = Z_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$ nöthig. Die Slotte'sche Formel (2) $Z = \frac{C}{a + t} - b$ erwies sich ebenfalls für Salzlösungen nicht zutreffend. Eine Proportionalität insbesondere zwischen der Gröfse der Zähigkeit und der Gröfse ihrer Abnahme mit der Temperatur besteht nicht; die Abnahme ist für ein gleiches Temperaturintervall indefs doch um so gröfser, je niedriger die Temperatur ist. Es besteht ferner keine einfache Beziehung zwischen der Abnahme der Zähigkeit und dem *specifischen Gewichte* sowie der Concentration einer Lösung. Meistens zeigt sich (beispielsweise beim *Kupfernitrat*) mit Zunahme der Concentration, also auch des spec. Gewichts, zunächst eine Abnahme, dann aber eine Zunahme von α in der Gleichung $Z_{t'} = Z_t[1 - \alpha(t' - t)]$; in welcher letzteren Z_t und $Z_{t'}$ die Zähigkeiten einer Lösung bei den Temperaturen t und t' und α die procentische Abnahme dieser Zähigkeit während des Temperaturintervalls $t' - t$ bedeutet. Auch Beziehungen zwischen *Zusammensetzung* und Zähigkeit einer Lösung lassen sich geben. Allgemein geht aus Seinen wie aus früheren Untersuchungen von Poiseuille (1) sowie Girard (1815, 1816) hervor, dafs die Zähigkeit mit dem Procentgehalt der Lösung (ihrer relativen *Zusammensetzung*) wächst; indefs giebt es eine Ausnahme, nämlich die Lösung des *salpeters. Baryums*. Die 2,98 procentige desselben besitzt bei 24° die gleiche Zähigkeit wie Wasser (49,5); unterhalb dieser Temperatur eine geringere, oberhalb derselben aber eine gröfsere. Für eine Lösung mit 5,224 Proc. Baryumnitrat ist dagegen noch bei 15° die Ausflufszeit nicht unbeträchtlich gröfser als für Wasser. Eine 2,98 procentige Lösung wäre also hiernach bei 15° weniger zähe, eine 5,224 procentige bei der gleichen Temperatur

(1) JB. f. 1847 und 1848, 189. — (2) In der JB. f. 1881, 80 erwähnten Abhandlung.

zäher als Wasser. Rücksichtlich der atomistischen Zusammensetzung der Salze des *Baryums*, *Strontiums*, *Calciums*, *Kobalts*, *Nickels*, *Zinks*, *Cadmiums*, *Kupfers*, *Mangans* fand Er, wie Sprung (1) für diejenigen des Kaliums, Natriums und Ammoniums, dafs die *Sulfate* (natürlich die löslichen) die gröfste, die *Nitrate* geringere und die *Chloride* die geringste Zähigkeit besitzen. Ferner beobachtete Er, dafs für die gleich starken Lösungen der Nitrate von Mangan (Kobalt, Nickel) Zink und Cadmium die Zähigkeit um so gröfser war, je kleiner das *Atomgewicht* des Metalls; für die Sulfate indefs dieser Metalle sowie des Kupfers gilt diese Regel nicht, sondern man hat bei denselben der steigenden Zähigkeit nach die Reihe : Mn, Zn(Co, Ni), Cu, Cd. — Wagner untersuchte auch Lösungen der *isomorphen* Gruppe : *Kobalt-*, *Nickel-*, *Magnesium-* und *Zinksulfat*, welche eine gleiche Anzahl Salzmoleküle enthielten, wobei Er constatirte, dafs a) die so beschaffenen Lösungen von Nickel- und Kobaltsulfat gleiche, von Magnesium- und Zinksulfat nahezu gleiche und diejenigen von Kobalt- und Nickelsulfat eine kleinere Zähigkeit besitzen, als die gleichviel Moleküle enthaltenden von Zink- und Magnesiumsulfat. Nähere Beziehungen indefs der Zähigkeit zum *Molekulargewicht* liefsen sich nicht auffinden. — Um endlich den Einflufs der *Dissociation* auf die Zähigkeit einer Lösung zu prüfen, untersuchte Er concentrirte (grüne, 33 procentige) und verdünnte (blaue, 21,35 procentige) Lösungen von *Kupferchlorid* und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich, dafs die 21 procentige Lösung bei 25° die gleiche Zähigkeit besafs, mochte sie nun direct auf diese Temperatur, oder anfangs bis 45° erhitzt und wieder bis 25° abgekühlt worden sein; bei anderen correspondirenden auf- resp. absteigenden Temperaturen war diefs indefs nicht der Fall, wonach also höchst wahrscheinlich bei 25° Dissociation der Kupferlösung eintritt.

E. Wiedemann (2) fand, dafs bestimmte einfache Beziehungen zwischen Reibungs- und Leitungswiderstand der *Lösungen* von *Salzen* in verschiedenen Mitteln nicht aufgestellt

(1) JB. f. 1875, 88. — (2) Ann. Phys. [2] **20**, 537.

werden könnten. Seine Versuche betrafen conc. Lösungen von *Zinksulfat* in wässerigem *Glycerin*, welche derart bereitet wurden, dafs I 10 Thle. $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in 100 Thln. Wasser zur Lösung kamen und von dieser 50, 100 und 250 ccm mit Wasser resp. Glycerin auf 500 ccm gebracht wurden. Beim Versuch II löste Er einerseits 50 g $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in Wasser zu 500 ccm Gesammtvolum, andererseits 50 g wasserfreies Salz $ZnSO_4$ in wenig Wasser und verdünnte diese Lösung mit Glycerin zu 500 ccm. Im Falle I war das Verhältnifs :

	der Reibungswiderstände :	der Leitungswiderstände :
50 $ZnSO_4$	1 : 68,7	1 : 12,1
100 $ZnSO_4$	1 : 29,8	1 : 9,52
250 $ZnSO_4$	1 : 6,15	1 : 3,68.

Im Falle II war das Verhältnifs der Reibungswiderstände 1 : 86,2, der Leitungswiderstände 1 : 1,09. Je concentrirter die Lösungen werden, um so mehr tritt, wie die Zahlen zeigen, der Einflufs des Lösungsmittels zurück.

K. T. Slotte (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die innere Reibung *(Zähigkeit, Viscosität)* von *Lösungen* fortgesetzt und auch die *Reibungsconstante* des *Wassers* bestimmt. Als Lösungen wurden solche von *Chromsäure, kohlens. Natrium, kohlens. Kalium, Phosphorsäure* und dreibasischem *phosphors. Natrium* genommen; sie wurden auf ihren Gehalt mittelst der Gewichts- und Titriranalyse geprüft. Mit Umgehung der im Original tabellarisch zusammengestellten Werthe für η (der Reibungsconstante) und z (der specifischen Zähigkeit) $= \frac{100 \cdot \eta}{\eta_0}$ der Lösungen, sollen hier nur die Werthe für Wasser und allgemeinere Schlüsse aus den Beobachtungen mitgetheilt werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet aufserdem T die Temperatur und τ das Mittel aus den beobachteten Ausflufszeiten :

(1) Ann. Phys. [2] 20, 257. — (2) JB. f. 1881, 80 f.

Wasser :

t T	Beobachtete Ausflufszeiten				τ	η	s
0,2°	1440,4	1440,2	—	—	1440,3	0,01796	99,8
10	1056,2	1055,3	1056,2	1056	1055,9	1315	73,1
20	812	811,2	811,5	811,5	811,7	1009	56,1
30	648,7	649	649	648,7	648,8	804	44,7
40	533,2	533,3	533,3	533,5	533,3	659	36,6
50,1	450,6	450	—	—	450,3	554	30,8
60,2	386	386,1	—	—	386	473	26,3
70,1	337,5	337	—	—	337,2	410	22,8
80,1	298,7	298,9	—	—	298,8	361	20,1
90	267,8	268,4	268,5	268,1	268,2	322	17,9
97	249,6	249,7	249,8	—	249,7	298	16,6

Hiernach nimmt die specifische Zähigkeit des Wassers mit der Temperatur ziemlich regelmäfsig ab. Die Zähigkeiten der oben genannten Flüssigkeiten wurden mit den Resultaten von Graham (1), Grotrian (2), Sprung (3) in Rücksicht auf die Anzahl der Moleküle (n) dargestellt, welche in der Volumeinheit gelöst sind. Bezeichnet d die Dichte einer Lösung, p den Procentgehalt und m das chemische Molekulargewicht des aufgelösten Stoffs, so ist n = pd/m. Die folgende Tabelle enthält verschiedene Werthe von n sowie die specifischen Zähigkeiten der betreffenden Säuren und Salze, welche man erhält wenn man in die überschriebenen Formeln statt M die Elemente resp. Radicale der vertikalen Spalte einsetzt. Für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure sind die Wagner'schen (4) Werthe genommen :

1000 n		MNO_3	MCl	M_2CrO_4	M_2SO_4	M_2CO_3	M_3PO_4
50	H	57	57	58	62	—	65
	NH_4	55	56	60	63	—	—
	K	56	56	61	63	65	—
	Na	58	59	70	69	72	91

(1) JB. f. 1864, 32 f. — (2) JB. f. 1877, 164. — (3) JB. f. 1875, 38. — (4) Dieser JB. S. 93 f.

1000 n		MNO_3	MCl	M_2CrO_4	M_2SO_4	M_2CO_3	M_3PO_4
100	H	59	59	60	68	—	75
	NH_4	54	55	65	69	—	—
	K	55	56	66	69	75	—
	Na	60	62	92	87	96	(170)
150	H	60	61	68	76	—	87
	NH_4	54	55	70	77	—	—
	K	55	56	73	—	89	—
	Na	62	65	—	—	182	—
500	H	70	72	96	132	—	275.

Hieraus ergibt sich zunächst, daſs die beiden einbasischen Säuren und deren Salze die geringste, die dreibasische Phosphorsäure und ihr Natriumsalz die gröſste, die zweibasischen Säuren und deren Salze eine mittlere Zähigkeit besitzen. Für letztere ist die Reihenfolge bei jeder horizontalen Reihe gleich (mit ansteigenden Zahlen), nur mit Ausnahme des chroms. und schwefels. Natriums. Entsprechende Nitrate und Chloride besitzen fast die gleiche Zähigkeit und endlich ergiebt sich, daſs diejenige des Kaliumsalzes jeder Säure nur wenig von der des Ammoniumsalzes derselben Säure abweicht. — Die von Slotte gefundenen *Reibungsconstanten* des Wassers für verschiedene Temperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt mit den früher von Poiseuille [P] (1) sowie Rosencranz [R] (2) gefundenen Daten :

	P.	S		R		S
10°	0,01309	0,01316	50,3°	0,00552	50,1°	0,00554
20	1008	1009	60,7	484	60,2	473
30	802	804	80,1	399	80,1	361
40	653	659	89,4	345	90	322

Die Werthe von Rosencranz sind somit für höhere Temperaturen erheblich gröſser als die von Slotte.

(1) JB. f. 1847 und 1848, 139. — (2) In den JB. nicht übergegangen.

W. C. Röntgen (1) beschrieb einen *Vorlesungsapparat* zur Demonstration des Poiseuille'schen Gesetzes (2), betreffend die Reibung *(Viscosität)* von *Flüssigkeiten.*

W. H. Stables und A. E. Wilson (3) haben die *Viscosität* einer 2procentigen *Saponinlösung* in Vergleich zu der von Wasser auf die Weise gemessen, dafs sie einen im Wesentlichen aus einer flachen, 2 mm dicken Metallscheibe bestehenden Apparat innerhalb der Flüssigkeiten (bei 16°) schwingen liefsen und das Decrement der Schwingungen bestimmten. Bezeichnet man mit M das Trägheitsmoment, λ den Logaritmus des Decrements und T die Schwingungszeit, so fand sich für die Viscosität $\frac{M\lambda}{T}$ an der Oberfläche für Saponin $\frac{M\lambda}{T} = \frac{186653 \times 0,252}{9,5}$ $= 4951$ und an der von *Wasser* $\frac{M\lambda}{T} = \frac{753 \times 0,0266}{5,1} = 3,927$. Nur 1 mm unterhalb der Oberfläche ist indefs das Verhältnifs ein wesentlich anderes, nämlich 131 : 4 und im Inneren 8,42 : 6,93 = 1,2 : 1. Hiernach wächst der Widerstand einer Saponinlösung nach der Oberfläche hin im Vergleich zu Wasser aufserordentlich.

Lord Rayleigh (4) veröffentlichte eine rein theoretische Abhandlung über Laplace's Theorie der *Capillarität* (5). — Auch J. T. Riley (6) schrieb einen Aufsatz über Capillaritätsphänomene.

W. Ramsay und Sydney Young (7) beschäftigten sich mit der Frage, ob der *Verflüchtigungspunkt fester Körper* ein bestimmter oder unbestimmter sei. Wenn, wie bei Flüssigkeiten, der Betrag der Verflüchtigung lediglich abhängig ist von der ihnen zugeführten Wärme nnd unabhängig von der Gestalt und Ausdehnung ihrer Oberfläche, so müssen feste Körper wie erstere auch bestimmte Verdampfungspunkte (anolog den Siedepunkten

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 268. — (2) JB. f. 1847 und 1848, 139. — (3) Phil. Mag. [5] **15**, 406. — (4) Phil. Mag. [5] **16**, 309. — (5) Vgl. namentlich Quincke, JB. f. 1870, 34 ff. — (6) Phil. Mag. [5] **15**, 191. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 308.

bei Flüssigkeiten) besitzen. Diefs ergab sich in der That für (festes) Wasser, *Essigsäure*, *Benzol*, *Naphtalin* und *Campher*. Letzterer und *Eis* zeigten hierbei Drucke, welche augenscheinlich die gleichen waren wie die Maximaltensionen ihrer *Dämpfe* bei correspondirenden Temperaturen.

W. Spring (1) hat eine gröfsere Untersuchung über die vollkommene *Elasticität* fester *chemischer Körper* ausgeführt, veranlafst durch die Thatsache, dafs das *specifische Gewicht* von Metallen je nach den Zuständen unter denen sie sich befinden (gegossen, geplättet, gewalzt oder gehämmert) verschieden ist; beziehungsweise für die Feststellung, ob diese Eigenschaft sich nur durch den verschiedenen Gehalt der entsprechenden Stücke an Luft erklären lasse. Dafs Metalle Gase in flüssigem Zustande absorbiren, ist bekannt und ebenso, dafs die auf solche Art festgehaltenen Gase beim Erkalten des Metalls nicht völlig entweichen. Er setzte daher verschiedene Metalle einem Druck von 20000 atm aus derart, dafs sie drei Wochen lang in einem Cylinder unter diesem Druck sich befanden. Das zu bestimmende specifische Gewicht wurde mit Hülfe eines Pyknometers festgestellt, welches in der ausführlichen Abhandlung besonders beschrieben wird. Es ergab sich nun in der That, dafs mehrere untersuchte Metalle ein höheres specifisches Gewicht nach der Pressung als vorher besafsen, dafs sie indefs bei einer zweiten Pressung der gleichen Stärke die neue Dichte behielten. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengefafst :

(1) Ber. 1883, 2723; Bull. soc. chim. [2] 40, 515; ausführlich Belg. Acad. Bull. [3] 6, 507.

	Specifische Gewichte.		
	Vor der Pressung	Nach der ersten Pressung	Nach der zweiten Pressung
Blei	11,350 bei 14,0°	11,501 bei 14,0°	11,492 bei 16,0°
Zinn	7,286 „ 10,0°	7,292 „ 10,25°	7,296 „ 11,0°
Wismuth	9,804 „ 13,5°	9,856 „ 15,0°	9,863 „ 15,0°
Antimon	6,675 „ 15,5°	6,733 „ 15,0°	6,740 „ 16,0°
Cadmium	8,642 „ 17,0°	8,667 „ 17,0°	8,667 „ 16,0°
Zink	7,142 „ 16,0°	7,153 „ 16,0°	7,150 „ 16,0°
Chlorkalium . . .	1,980 „ 22,0°	2,071 „ 22,0°	2,068 „ 21,0°
Bromkalium . . .	2,505 „ 18,0°	2,704 „ 18,0°	2,700 „ 18,0°
Jodkalium	3,012 „ 20,0°	3,110 „ 22,0°	3,112 „ 20,0°
Schwefels. Kalium .	2,658 „ 21,0°	2,651 „ 22,0°	2,656 „ 22,0°
Schwefels. Ammonium	1,773 „ 20,0°	1,750 „ 22,0°	1,760 „ 22,0°
Ammoniumalaun . .	1,641 „ 18,0°	1,629 „ 16,5°	1,634 „ 18,0°
Kaliumalaun . . .	1,758 „ 21°	1,759 „ 16,5°	1,750 „ 16,5°
Cäsiumalaun . . .	1,988 „ 18°	2,000 „ 20,0°	2,005 „ 20°
Chromalaun . . .	1,828 „ 20°	1,823 „ 16,5°	—
Thalliumalaun . . .	2,320 „ 22°	2,314 „ 16,5°	2,314 „ 18,0°

In der Tabelle sind aufser den Metallen, wie man sieht, auch einige (geschmolzene) Salze auf ihre Dichte vor und nach der Zusammenpressung untersucht. Eine bleibende Verdichtung erlitten die Körper nicht, sondern es war die Erhöhung ihres specifischen Gewichts wesentlich zurückzuführen auf ausgetriebene resp. vorher eingeschlossene Gase, wenn es sich auch zeigte, dafs sie nicht völlig incompressibel waren. Indefs erhöhte sich ihr Volum nach Aufhören des Drucks auf das urspüngliche. Hiernach verhalten sich die festen Körper genau wie die flüssigen und gasförmigen, dafs sie nämlich (graduatim) compressibel und wieder auszudehnen sind. Es kann also ihre Dichte nur dann eine bleibend andere werden, wenn sie verschiedenen Temperaturgraden ausgesetzt sind. Diese Resultate stehen scheinbar in Widerspruch mit der von Spring früher (1) beobachteten

(1) JB. f. 1881, 1085.

Umwandlung von amorphem Schwefel in krystallinischen u. s. w. durch Druck; allein diefs liefse sich durch die Annahme erklären, dafs der *Druck* nur dann keine bleibende Verdichtung bei festen Körpern bewirkt, wenn dieselben keinen specifisch schwereren *allotropischen Zustand* aufweisen. — In weiterer Erörterung beziehungsweise Schlufsfolge über obige Thatsachen kommt dann Spring zu der Ansicht, dafs unter den oben realisirten Bedingungen, nach welchen ein Körper unter selbst dem hohen Druck von 20000 atm wohl etwas, aber nur so lange verdichtet wird, als der Druck anhält, die *Elasticität* desselben eine vollkommene ist. Die Elasticitäts-*Grenze* wäre hiernach nichts anderes als „das kritische Moment, bei welchem der Stoff unter der Einwirkung der auf ihn gerichteten Kräfte anfängt zu fliefsen.“ Ein zerbrechlicher Körper ist hiernach ein solcher „dem alle Eigenschaft des Fliefsens unter Druck abgeht.“

Isambert (1) hat auch (2) am *Carbamid* nachgewiesen, dafs seine Dämpfe ein Gemenge von Kohlensäure und Ammoniak enthalten, jenes also beim Uebergang in den Gaszustand *Dissociation* erleidet. — Derselbe (3) theilte Seine (4) Untersuchungen über die *Dampfspannungen (Dissociation)* von *Ammoniumsulfhydrat* und *Cyanammonium* sehr ausführlich mit.

A. v. Obermayer (5) untersuchte im Anschlufs an Seine bereits besprochenen (6) Versuche über *Gasdiffusion* diejenige folgender Combinationen: *Luft-Kohlensäure, Sauerstoff-Kohlenoxyd, Wasserstoff-Luft, Wasserstoff-Sauerstoff, Wasserstoff-Kohlenoxyd, Wasserstoff-Kohlensäure, Wasserstoff-Stickoxydul, Wasserstoff-Methan, Wasserstoff-Aethan, Wasserstoff-Aethylen* und *Kohlenoxyd-Aethylen*. Da die einzelnen Daten in dem beschränkten Rahmen dieses Berichts unmöglich mitgetheilt werden können, so seien hier nur folgende Schlufsfolgerungen angeführt: Aus sämmtlichen Untersuchungen ging hervor: 1) Die Veränderlich-

(1) Compt. rend. **96**, 340. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 237 f. (Ammoniumsulfhydrat). — (3) Ann. chim. phys. [5] **30**, 332 bis 349. — (4) JB. f. 1882, 237, 238. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 188 bis 268. — (6) JB. f. 1880, 64; f. 1882, 82.

keit des Diffusionscoëfficienten mit der *Temperatur* ist für kurze und längere Diffusionszeiten die gleiche. 2) Die Diffusion geht an der Stelle, wo kleine Dichtigkeitsgefälle herrschen, sowie dort, wo grofse vorkommen, langsamer vor sich als nach der Theorie zu erwarten wäre. 3) Obschon es sich zeigte, dafs die Werthe des Diffusionscoëfficienten, die für eine Gascombination aus grofsen und kleinen Versuchszeiten abgeleitet werden, nicht merklich differirten, so darf doch daraus nach Ihm nicht geschlossen werden, dafs in verschiedenen Stellen des Apparats der Diffusionscoëfficient den gleichen Werth besitze. 4) Die Gase mit drei- und mehratomigen *Molekülen* geben, in Wasserstoff diffundirend, gröfsere Abweichungen als diejenigen mit zweiatomigen Molekülen. Sie sind gröfser für $H-CO_2$, $H-N_2O$, $H-CH_4$, $H-C_2H_4$, $H-C_2H_6$ als für H-O, H-CO, H-Luft. Auch liefert die Gascombination $CO-C_2H_4$ nicht unerhebliche Abweichungen, obwohl die Molekulargewichte dieser Gase sogar gleich sind. 5) Die Moleküle der *Kohlensäure* und des *Stickoxyduls* scheinen sich fast gleich zu verhalten, da sie bei ihrer Diffusion in Wasserstoff nicht nur dieselben Abweichungen vom Diffusionsgesetz, sondern auch dieselben absoluten Werthe geben. 6) Unter allen Gascombinationen kommt derjenigen von Wasserstoff-Sauerstoff der gröfste Diffusionscoëfficient zu. 7) Diffundirt Wasserstoff in *Luft*, so hat diefs eine geringe Entmischung der letzteren zu Folge. — Dafs die Regel, die Diffusionscoëfficienten zweier Gase verhalten sich umgekehrt proportional dem Producte ihrer *Dichten*, in höchst unvollständiger Weise gilt, wurde bereits von Loschmidt (1) erwiesen; v. Obermayer konnte diefs bestätigen, wie folgende Daten darthun.

	d	$k_0 \frac{Mtr.^2}{Stunde}$	$k_0 \frac{cm^2}{Sec.}$
H	0,0692	—	—
H-O	1,1056	0,240	0,667
H-Luft	1,0000	0,232	0,645
H-CO	0,9673	0,233	0,647
$H-CH_4$	0,5581	0,225	0,625

(1) In der JB. f. 1870, 58 erwähnten Abhandlung.

	d	$k_0 \frac{Mtr.^2}{Stunde}$	$k_0 \frac{cm^2}{Sec.}$
H-CO_2	0,5202	0,192	0,532
H-N_2O	1,5241	0,192	0,532
H-C_2H_4	0,9678	0,175	0,486
H-C_2H_6	1,0370	0,165	0,458
CO_2-Luft	—	0,0486	0,135
CO_2-O	—	0,0489	0,136
CO_2-N_2O	—	0,0330	0,193
O-Luft	—	0,0640	0,178
O-CO	—	0,0674	0,187
CO-C_2H_4	—	0,0420	0,122.

In der Tabelle bedeutet d die Dichte und k_0 die Diffusionsconstante bei 0°. — Aus der Constante k wurden auch die Querschnittssummen der Moleküle für die verschiedenen Gase berechnet.

V. Hausmaninger (1) veröffentlichte eine wesentlich theoretische Abhandlung über die Veränderlichkeit des *Diffusionscoëfficienten* zwischen *Kohlensäure* und *Luft*. Da die Methode diejenige von Waitz (2) war, so ist darüber an dieser Stelle nichts hinzuzufügen und sollen hier deshalb nur die Resultate mitgetheilt werden. Diese ergaben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, daſs der Diffusionscoëfficient zwischen Kohlensäure und Luft (wie auch Waitz (3) fand) keine constante Gröſse, sondern abhängig sei von dem jeweiligen Mischungsverhältnisse sowie der Diffusionszeit und zwar für einen gröſseren Gehalt an Kohlensäure gröſser.

Im Verlauf Seiner (4) Untersuchungen über die *Diffusion* von *Alkohol* durch eine Membran hat H. Gal (5) den Einfluſs der Temperatur und der Beschaffenheit der Membran näher in Berücksichtigung gezogen. Bei einer Temperatur von 10° unter 0 fiel ein 95grädiger (Gay-Lussac) in einer Blase aufbewahrter Alkohol rasch auf 30 Grad im Verlauf von 2 Monaten; 88grädiger fiel auf 12 Grad; 64grädiger auf 10 Grad; endlich ein 75grädiger wurde allmählich völlig zu Wasser. Bei + 30° erhielt Er gleichfalls aus 48grädigem Alkohol einen erheblich schwächeren und zwar in viel rascherer Zeit als bei der niederen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 1078 bis 1089. — (2) JB. f. 1882, 81. — (3) Daselbst, 82. — (4) JB. f. 1882, 87. — (5) Compt. rend. 96, 838; Bull. soc. chim. [2] 39, 6, 398.

Temperatur. Um ferner zu untersuchen, ob die Diffusion des Alkohol*dampfs* allein oder die von diesem gemengt mit der Flüssigkeit verschiedene Resultate aufweise, stellte Er Krystallisirschalen, die mit einer Blase überbunden und mit Alkohol gefüllt waren, zum Theil wie üblich, zum Theil verkehrt auf, so dafs die Blase sich unten befand. Auch hier konnte Er in beiden Fällen eine Abnahme des Alkoholgehalts um so reichlicher erweisen, um so feuchter die äufsere Luft war; eine Erhöhung desselben trat nur in einem mit Kalk völlig ausgetrocknetem Raume ein. Zudem war es gleichgültig, ob die Gefäfse mittelst Blase, dünnem oder dickem Pergamentpapier überbunden waren. — Hiernach kann man also, etwas in Widerspruch mit den früheren (1) Darlegungen, folgern, dafs im Allgemeinen, sowohl im Sommer als im Winter, ein in oder unter Blase aufbewahrter Alkohol an Stärke verliert und dafs nur besondere Umstände (sehr grofse Trockenheit der umgebenden Luft) die umgekehrte Erscheinung, Erhöhung des Alkoholgehalts, erzeugen.

Aus einer Untersuchung von F. Wibel (2) über *endosmotische Erscheinungen* geht hervor, dafs die strömende Bewegung der betreffenden Lösungen oder Flüssigkeiten dabei eine wichtige Rolle spielt. Er unterscheidet in dieser Beziehung „kryptoporöse" und „phaneroporöse" Substanzen; jene bestehen aus organischen Stoffen (Pergamentpapier, Eiweifs, Schweinsblase), diese aus anorganischen (Gyps, Cement, poröse Backsteine, Bimsstein). Bei den organischen Membranen findet sich, dafs 1) die *Exosmose* durch Strömung gesteigert wird, 2) die Steigerung mit zunehmender Stromgeschwindigkeit wächst, dafs 3) die *Endosmose* durch Strömung nicht beeinflufst und das Gesetz der osmotischen Aequivalenz also nicht gestört wird. 4) Das Gesetz der Abhängigkeit der exosmirten Diffusionsmengen bei der ruhenden wie strömenden Osmose von der Zeitdauer wird (die Erhaltung der Concentrationsdifferenz bis zu einem gewissen Grade vorausgesetzt) durch die Hyperbelfunction $M_t^2 = \alpha t + \beta t^2$ wiedergegeben. Bei den phaneroporösen Substanzen läfst sich dagegen

(1) JB. f. 1882, 87. — (2) Ann. Phys. Beibl. 7, 440.

beobachten, dafs 1) die Exosmose durch Strömung sich vermindert und dafs diese Verminderung mit der Stromgeschwindigkeit wächst, 2) das Gesetz der osmotischen Aequivalenz durch die Strömung aufgehoben wird, 3) für die Abhängigkeit der *Diffusions*mengen von der Zeit eine einfache empirische Function sich wahrscheinlich nicht ableiten läfst. Unter den phaneroporösen Substanzen unterscheidet Er ferner noch „mikro-“ und „makroporöse“; bei jenen (feingebrannter Thon, Cement und wahrscheinlich auch Gyps) nimmt die Verminderung der Exosmose durch Strömung mit der zunehmenden Dicke der Platte ab und folgt die Endosmose bei ruhender Diffusion dem Gesetze der osmotischen Aequivalenz, während bei den makroporösen Substanzen (Bimsstein und wahrscheinlich gewöhnliche Backsteine) die Verminderung der Exosmose durch Strömung mit der zunehmenden Dicke der Platten abnimmt. Für diese Körper erscheinen ferner auch bei der ruhenden Diffusion die Gesetze der osmotischen Doppelströmung und Aequivalenz aufgehoben; es zeigt sich nur ein einseitiger Strom durch das Diaphragma hindurch. — Endlich beobachtete Er eine *„Pseudoendosmose“*, eine an den Oeffnungen der Porenkanäle entstehende, durch die Strömung verursachte hydrodynamische Ansaugung. Diese findet sich für alle phaneroporöse Platten; sie wird durch dieselben, namentlich erheblich bei makroporösen Substanzen, gesteigert.

In der Fortsetzung Seiner (1) Diffusionsversuche hat J. D. R. Scheffer (2) sich mit der *Diffusion* (durch eine Membran) von *Chlornatrium*, *unterschwefligs. Natrium*, *salpeters. Silber*, *Harnstoff*, *Weinsäure*, *Traubensäure*, *sulfobenzoës. Natrium*, *ameisens. Natrium* und *Salzsäure* beschäftigt. Die Methode war im Allgemeinen die früher angewendete, nur bediente Er sich kleinerer Diffusionsgefäfse, um die Versuchsdauer abzukürzen und die Temperaturschwankungen zu vermindern, und zwar solche, welche ungefähr einen Voluminhalt von 50 ccm und eine Höhe von

(1) JB. f. 1882, 88 ff.; Arch. Néerland. **18**, 325 bis 348. — (2) Ber. 1883, 1903; Arch. Néerland. **18**, 325 bis 357; Rec. Trav. chim. **2**, 196 (Ausz.).

4,6 cm besafsen. Die Distanz zwischen dem Niveau des umgebenden Wassers und der Mündung des Cylinders betrug zwischen 6 und 22 mm, im Mittel 10 mm. Um die Diffusion der Salzsäure bei 0° festzustellen, liefs Er diese 24 Stunden hindurch im schmelzenden Schnee stehen, stellte den Apparat danach ebenfalls in Schnee und umgab das Ganze mit einem gleichfalls hiermit versehenen Gefäfs. — In folgender Tabelle sind die Diffusionsconstanten (k) der verschiedenen Körper mit den übrigen Daten zusammengestellt.

	Zahl d. Versuche	g Substanz auf 100 ccm der Flüssigkeit	Dauer der Versuche in Tagen	Verhältnifs der duffundirten Substanz	Temperatur	Werthe der Diffusionsconstante k
Chlornatrium	2	3,00	5	0,30 bis 0,33	6°	0,76
„	4	8,22	6	0,36 „ 0,40	7°	0,75 bis 0,78
„	2	5,45	5	0,31 „ 0,34	$5^1/_2$°	0,75 „ 0,76
„	2	6,10	6	0,37 „ 0,39	$5^1/_2$°	0,73 „ 0,75
„	4	12,53	$5^1/_2$	0,30 „ 0,33	$5^1/_2$°	0,71 „ 0,74
„	2	26,02	5	0,39 „ 0,42	$5^1/_2$°	0,72 „ 0,74
„	2	26,30	5 bis 6	0,32 „ 0,33	8°	0,82 „ 0,83
Salpeters. Natrium . .	3	10,35	6	0,33 „ 0,34	$2^1/_2$°	0,62 „ 0,63
„ „ . . .	3	49,09	6	0,28 „ 0,29	$2^1/_2$°	0,55 „ 0,59
Unterschwefligs. Natrium	4	5,60	9 bis 10	0,45 „ 0,51	$10^1/_2$°	0,61 „ 0,65
($Na_2S_2O_3 . 5H_2O$) . . .	4	26,88	9	0,37 „ 0,51	$10^1/_2$°	0,54 „ 0,56
Salpeters. Silber . . .	3	4,96	4	0,31 „ 0,38	$7^1/_2$°	0,89 „ 0,91
„ „ . . .	2	35,97	$4^1/_2$	0,27	$7^1/_2$°	0,76 „ 0,79
„ „ . . .	2	68,58	$4^1/_2$	0,21 bis 0,24	$7^1/_2$°	0,63 „ 0,67
Harnstoff	4	3,33	4	0,28 „ 0,29	$7^1/_2$°	0,79 „ 0,82
Weinsäure	2	5,00	$4^1/_5$	0,13	5°	0,37 „ 0,38
Traubensäure	2	5,00	$4^1/_5$	0,13 bis 0,14	5°	0,39
Sulfobenzoës. Natrium .	4	5,16	8 bis $8^1/_2$	0,43 „ 0,45	$14^1/_2$°	0,66 bis 0,70
Ameisens. Natrium . .	2	2,47	8	0,45 „ 0,47	8°	0,67 „ 0,71
„ „ . .	3	5,56	7	0,37 „ 0,42	$9^1/_2$°	0,72 „ 0,74
Chlorwasserstoffsäure .	3	4,55	$2^5/_6$	0,37 „ 0,40	$8^1/_2$°	1,61 „ 1,64
„ . .	2	13,57	2	0,28 „ 0,29	0°	1,68 „ 1,72
„ . .	3	22,70	3	0,45 „ 0,48	$8^1/_2$°	1,97 „ 2,06

Für Chlornatrium ergiebt sich somit nach Obigem, und zwar entgegengesetzt den Beobachtungen von Schuhmeister (aus dem Jahre 1879, in den JB. nicht übergegangen), welcher fand, daſs die Diffusionsconstante des Salzes mit der Concentration der Lösung wachse, daſs die Concentration nur einen kaum abzuschätzenden Einfluſs darauf besitzt. Dieses Resultat steht auch in Widerspruch mit Graham's (1) Untersuchungen, wonach die Constante bis zur Concentration von 4 Proc. der Salzlösung zunimmt, um von da an wieder zu fallen. — *Chlorkalium* scheint sich dem Chlornatrium analog zu verhalten. — Der Einfluſs der Concentration tritt deutlicher bei den Lösungen von Silber- und Natriumnitrat sowie von unterschwefligs. Natrium hervor; bei diesen vermindert sich der Werth der Constante in dem Maſse als die Concentration zunimmt, ein Resultat, welches mit den Graham'schen (1) Resultaten für die Nitrate von Baryum, Calcium, Natrium und Silber übereinstimmt. — Nur bei *Chlorwasserstoffsäure* unter allen anderen untersuchten Substanzen tritt der Fall ein, daſs ihre Diffusionsconstante mit der zunehmenden Concentration wächst; Graham (1) hatte dieſs übrigens auch für Schwefelsäure gefunden.

Thermochemische Untersuchungen.

H. v. Helmholtz (2) bemerkte zur Vorgeschichte der in Seiner (3) früheren Mittheilung zur *Thermodynamik chemischer Vorgänge* entwickelten Sätze, daſs zunächst Lord Rayleigh in einem vor der Royal Institution am 5. März 1875 gehaltenen Vortrag es als allgemeines Princip ausgesprochen habe, daſs nicht die Wärmeentwickelung allein über die Möglichkeit entscheide, ob eine chemische Veränderung in bestimmter Richtung eintrete,

(1) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (2) Berl. Acad. Ber. 1883, 647 bis 665. — (3) JB. f. 1882, 134 bis 136.

sondern dafs diefs nur geschehen könne, wenn dabei die *Entropie* (dissipation of Energie) wachse, oder wenigstens nicht abnehme. Dafs die Wärmeentwickelung allein genommen namentlich nicht für die Gröfse der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente entscheidend sei, habe F. Braun (1) in einer Reihe von Aufsätzen vom Jahre 1878 anfangend ausgesprochen und durch eine Anzahl wichtiger Versuche erwiesen. Die grofse Vereinfachung der thermodynamischen Sätze ferner, welche sich durch Darstellung der Energie und Entropie eines Körpersystems durch die Differentialquotienten einer Integralfunction ergiebt, habe vor Helmholtz schon im Jahre 1877 F. Massieu (2) gefunden und wenigstens für zwei Variable vollständig durchgeführt, aber ohne Beziehung auf chemische Processe. In sehr umfassender und allgemeiner Weise seien endlich die thermodynamischen Bedingungen für molekulare und chemische Vorgänge in Körpersystemen, die aus beliebig vielen verschiedenen Stoffen zusammengesetzt oder gemischt sind, von J. W. Gibbs (3) analytisch entwickelt worden. Die allgemeinen Ergebnisse aller dieser Untersuchungen zeigen natürlich keine wesentlichen Unterschiede, soweit sie einfach Folgerungen aus den wohlbekannten Principien der Thermodynamik sind. Für die Theorie der galvanischen Polarisation haben nun diese Folgerungen aus der Thermodynamik deshalb grofse Wichtigkeit, weil sich zeigt dafs der Ueberschufs der *freien Energie des Knallgases* über die des Wassers in hohem Grade von dem Druck abhängt, während die Wärmeentwickelung bei der Verbindung davon fast unabhängig ist. Wenn man daher die *elektromotorische Kraft* nach der freien Energie berechnet, so erscheint sie im höchsten Grade veränderlich nach der Gassättigung der letzten den Elektroden anliegenden Flüssigkeitsschichten, und dadurch wird die Erklärung eines grofsen Theils der Polarisationserscheinungen wesentlich verändert, und das meiste, was bisher räthselhaft war, er-

(1) JB. f. 1878, 130; f. 1882, 143 bis 1845. — (2) Mémoires des Savants étrangers 22; Journal de Physique par d'Almeida 6, 216. — (3) Sill. Am. J. 1878, 16, 441 bis 458.

scheint verständlich. Da Helmholtz' Erklärungsversuche der Vorgänge bei der *galvanischen Polarisation* durch eine Reihe älterer Aufsätze (1) zerstreut sind, und einiges darin den neuen Gesichtspunkten entsprechend geändert werden muſs, so recapitulirt Er dieselben im Zusammenhang. Die Grundvoraussetzungen, von denen Helmholtz immer ausgegangen ist, sind dabei das Gesetz von der Constanz der Energie und die strenge Giltigkeit von Faraday's elektrolytischem Gesetz. Letzterem entsprechend hält Helmholtz die Voraussetzung fest, daſs Elektricität aus der Flüssigkeit an die Elektroden nur unter äquivalenter chemischer Zersetzung übergehen kann, und daſs dieser Uebergang nicht stattfinden kann, vielmehr die Grenzfläche wie eine vollkommen isolirende Zwischenschicht wirkt, wenn die zur Zerlegung der chemischen Verbindungen nöthige Arbeit nicht durch die vorhandenen elektrischen Kräfte geleistet werden kann. Helmholtz erörtert des Näheren die *thermodynamische Berechnung der freien Energie des Knallgases*, das *Arbeitsäquivalent gelöster Gase*, die *Bildung der Gasblasen*, deren Entwickelung einen wesentlichen Einfluſs auf die elektromotorische Gegenkraft des Voltameters hat, insofern die chemische Arbeit von der Gasbeladung der letzten Flüssigkeitsschichten abhängt und diese durch die Entwickelung der Gasblasen herabgesetzt wird, die *Arbeit der Diffusion* der aufgelösten, elektrisch neutralen Bestandtheile, die den gleichartigen Jonen entgegengesetzt wandern, durch welche eine Wärmeentwickelung bedingt wird. Nach Helmholtz erlauben die entwickelten Gleichungen zunächst wenigstens für prismatische Formen des elektrolytischen Leiters eine ziemlich vollständige analytische Theorie der *Polarisationsströme* zu geben, deren Consequenzen mit der Erfahrung in allen wesentlichen Zügen zu stimmen scheinen.

(1) Berl. Acad. Ber. 1873, 587; 1877, 713; 1880, 285; Ann. Phys. [1] **150**, 483 bis 495; [2] **3**, 201 bis 216; **11**, 737 bis 759; Faraday, Lecture im Chem. Soc. J. 1881, June; JB. f. 1873, 125; f. 1877, 158; f. 1881, 87, 101.

M. Planck (1) gibt mathematische Entwickelungen bezüglich des *thermodynamischen Gleichgewichts von Gasgemengen* und löst mittels des gefundenen Werths der *Entropie* einige Gleichgewichtsaufgaben, indem jedesmal der dem absoluten Maximum der Entropie entsprechende Zustand aufgesucht wird. Er betrachtet das Gleichgewicht eines Gasgemenges, zunächst ohne Berücksichtigung der Schwere, dann mit Rücksicht auf die Schwere, wobei Er für ein vollkommenes Gas zu der bekannten den barometrischen Höhenmessungen zu Grunde liegenden Formel $P = p \cdot e^{-\frac{gx}{hT}}$ gelangt, worin p den Werth des Druckes P für x = 0 bedeutet, und für das Gleichgewicht eines schweren Gasgemenges findet, daſs jedes Gas sich so verhält als ob es ganz allein für sich in dem betrachteten Raum vorhanden wäre, und daſs in gröſseren Höhen das specifisch leichtere Gas mit gröſserem Procentgehalt in die Mischung eingeht, also bezüglich des Mischungsverhältnisses der Atmosphäre der Sauerstoffgehalt mit wachsender Höhe abnehmen muſs, wie sich auch aus den bisher in verschiedenen Höhen vereinzelt ausgeführten eudiometrischen Messungen erkennen läſst. Planck bemerkt schlieſslich : Die Berechnung der *Entropiefunction* für ein Gasgemisch, das kein reines Gemenge darstellt, und überhaupt *für einen beliebig zusammengesetzten Körper*, wird ermöglicht durch die Betrachtung eines reversiblen Processes, der die chemische Zusammensetzung des Körpers ändert; solche Processe bieten sich dar in der Dissociation, dann der Destillation, der Verdunstung, der Elektrolyse, wie sie bereits von Helmholtz (2) untersucht worden sind. Hierbei wird es in erster Linie auf die Bestimmung der freien Energie F des Körpers ankommen, da nach den entwickelten Gleichungen die Kenntniſs dieser Function die aller übrigen in Betracht kommenden Zustandsfunctionen in sich schlieſst. Ist einmal der Ausdruck der Entropie für alle Körper bekannt, so wird man mit Hilfe des Satzes vom Wachsthum der Gesammtentropie im

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 358 bis 378. — (2) JB. f. 1882, 134 bis 136; siehe auch diesen JB. S. 108.

Stande sein, die Richtung des Verlaufes eines jeden Naturprocesses im Voraus zu berechnen.

H. T. Eddy (1) gibt Gründe zur Stützung der Annahme, dafs die Atome der verschiedenen chemischen Elemente alle aus der nämlichen Art von *Uratomen* bestehen und erörtert auf Grund dieser Annahme die Gleichgewichtszustände bei festen Körpern, die Verflüssigung, Verdampfung und die *kinetische Theorie* der festen und flüssigen Körper. Derselbe bezieht sich dabei auf Seine (2) mathematischen Entwickelungen bezüglich einer Ausdehnung des Satzes vom Virial und seiner Anwendung auf die kinetische Theorie der Gase.

Lothar Meyer (3) hat die *Grundlagen der Thermochemie* in gedrängter Uebersicht besprochen. Nur auf dem weiten Weg mühsamer experimenteller wie theoretischer Forschung wird das bereits so massenhaft angehäufte Material thermochemischer Beobachtungen ohne Zweifel zu einer sehr grofsen Bedeutung für die klare Erkenntnifs des Wesens chemischer Vorgänge gelangen. Der richtigen Verwerthung desselben sind die bisherigen theoretischen Betrachtungen noch nicht gewachsen, welche die Lösung des schwierigen Problems in gar zu einfacher Weise versuchten. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dafs, wenn einmal die wahre Lösung gefunden sein wird, die den jetzt verbreiteten Anschauungen zu Grunde liegende Hypothese vom Wesen der Affinität als einer Anziehungskraft verschwinden, an ihrer Stelle aber ein jetzt kaum geahnter Einblick in das Wesen der Materie treten wird.

C. Cantoni und G. Gerosa (4) finden den *dynamischen Werth einer Calorie* E = 423,82 oder E = 14,145, wenn die Wärmeeinheit auf das Quecksilber bezogen wird. Dieselben liefsen eine bestimmte Menge Quecksilber von einer bestimmten

(1) Scientif. Proc. of the Ohio Mechanics' Institute, September 1883, **2**, 89 bis 97, 121 bis 134. — (2) Das. March 1883, 26 bis 43. — (3) Ann. Chem. **218**, 1 bis 12; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **7**, 520 bis 522; Chem. News **47**, 264. — (4) Ann. Phys. Beibl. **7**, 242, aus R. Acc. dei Lincei 1882, [3] 16 ff. Sep.

Höhe durch eine Glasröhre fallen, die oben eine Erweiterung zur Aufnahme des Quecksilbers nebst des Thermometers und Rührers trägt und an welche unten mit Hilfe eines durchbohrten Korkstöpsels ein Gefäfs ebenfalls mit Thermometer befestigt war, welches das herabfallende Quecksilber auffing.

Rud. Weber (1) hat gefunden, dafs die Zusammensetzung der Gläser einen mafsgebenden Einflufs auf die *Depressionserscheinungen der Thermometer* ausübt. Als ungünstig sind die sehr leicht flüssigen Alkalikalkgläser zu bezeichnen, welche ihrer bequemeren Handhabung wegen vielfach Anwendung finden. Ein günstiges Resultat ergaben reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk.

F. Miller (2) beschrieb ein *Luftthermometer*, welches im Allgemeinen die von Jolly angegebene und von Pfaundler (3) modificirte Form und den besonderen Zweck hat, die Temperatur eines Raumes vom anstofsenden Zimmer aus ablesen zu können.

H. Schneebeli (4) erzählt, dafs Er (5) ein neues *Luftthermometer* zur Bestimmung hoher Temperaturen für die Praxis beschrieben, mit dessen Einrichtung kurz vorher gelegentlich eines empfangenen Besuchs P. Schoop bekannt gemacht und zu Seinem Erstaunen die genaue Einrichtung Seines Thermometers in einem deutschen Patente von Schoop, welches unter Nr. 20345 vom 4. Februar 1882 datirt und am 12. Januar 1883 publicirt ist, wiedergefunden habe.

F. Larroque (6) hat *Mikrothermometer* zur Messung sehr geringer und sehr rascher Temperaturänderungen construirt, welche freilich sehr schwer anzufertigen und sehr zerbrechlich sind.

H. Dufour (7) beschreibt ein Demonstrations-*Differentialthermometer* zur Untersuchung der Diathermansie und des Emissionsvermögens verschiedener Körper.

(1) Berl. Acad. Ber. 1883, 1233 bis 1238 nebst Tabellen. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 208. — (3) JB. f. 1875, 48. — (4) Arch. ph. nat. [3] **9**, 355. — (5) Arch. ph. nat. 1882, Nr. 9. — (6) Compt. rend. **97**, 1207 bis 1208. — (7) Ann. Phys. Beibl. **7**, 754, aus J. de Phys. 1883, [2] **2**, 321 bis 323.

J. Martenson (1) bespricht das *medicinische Thermometer* und seine einheitliche Correction für Hospitäler.

J. C. Hondley's (2) *Platin-Wasser-Pyrometer* besteht in einem mehrwandigen Wassercalorimeter, in welches eine auf die zu bestimmende Temperatur erhitzte Platinkugel oder mit Platin überzogene Eisenkugel gebracht wird.

E. H. Amagat (3) hat *Pyrometer mit Wassercirculation* construirt, welche auf der von H. Sainte-Claire Deville beobachteten Thatsache beruhen, dafs Wasser, welches eine sehr dünnwandige Metallröhre von sehr hoher Temperatur durchfliefst, sich bei selbst mäfsiger Geschwindigkeit nur um wenige Grade erwärmt, indem Er diese Erwärmung des Wassers zur Messung der hohen Temperaturen benutzt. Er glaubt, dafs Instrumente dieser Art der Industrie bedeutende Dienste leisten können.

Ch. Lauth (4) beschreibt ein von Gebr. Boulier construirtes *Pyrometer*, welches sich auf die Temperaturbeobachtung eines in dem zu untersuchenden Mittel rasch *circulirenden Wasserstroms* gründet.

P. Gibier (5) beschreibt einen Apparat zur Erzeugung beliebiger *niedriger Temperaturen* bis zu — 50° und darunter. Derselbe beruht auf der Verdunstung von flüssigem Ammoniak, welche durch Drehen eines Hahnes geregelt wird.

Cailletet (6) beschreibt continuirliche Apparate zur Erzeugung *sehr niedriger Temperaturen* unter Anwendung von condensirtem *Aethylen*, welches sich unter schwachem Druck ausdehnt, auf ein Schlangenrohr abkühlend wirkt, dann wieder comprimirt und abgekühlt wird, um sich von neuem auszudehnen. Er hofft mit denselben flüssigen Sauerstoff in grofser Menge zu erhalten und vermittelst dieses alle als permanent betrachteten Gase unter gewöhnlichem Luftdruck zu condensiren.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 177 bis 184. — (2) Ann. Phys. Beil. **7**, 25. — (3) Compt. rend. **97**, 1053 bis 1055. — (4) Bull. soc. chim. [2] **40**, 108 bis 110. — (5) Compt. rend. **96**, 1624 bis 1628, mit Abbildungen. — (6) Compt. rend. **97**, 1115 bis 1117.

Nach Versuchen von Neesen (1) beruht der freiwillige Rückgang des Quecksilberfadens beim Bunsen'schen *Eiscalorimeter* auf einer Erniedrigung der Schmelztemperatur des Calorimeterwassers durch den Druck der auf ihm ruhenden Quecksilbersäule. Bei veränderlicher Stellung der Capillare bewegt sich der Quecksilberfaden um so langsamer je niedriger die Capillare steht, bei einer gewissen Stellung hört die Bewegung auf, um bei noch weiterem Sinken der Capillare in das Gegentheil umzuschlagen. Man wird sonach bei Versuchen mit dem Eiscalorimeter gut thun, diejenige Stellung der Capillare anzunehmen, bei der eine Bewegung des Fadens nicht erfolgt.

Es (2) wird eine neue Form des *Calorimeters zur Projection* beschrieben.

G. Poloni (3) hat Seine (4) Versuche über die Zunahme des elektrischen Leitungswiderstands eines Eisendrahtes mit der Temperatur auf Drähte verschiedener Metalle ausgedehnt und zur Berechnung ihrer inneren relativen *Leitungsfähigkeiten für Wärme* angewandt :

Metalldraht	Leitungsfähigkeit für			
	Wärme		Elektricität	
Silber	100	(17°)	100	(18°)
Kupfer	104,7	(17,5°)	95,77	„
Saiteneisen	19,803	(16°)	16,465	„
Weiches Eisen	19,48	(15,5°)	16,018	„
Platin	11,17	(18,25°)	13,786	„

L. Graetz (5) beschreibt eine Methode zur raschen und bequemen Bestimmung der *Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten*, setzt ihre Theorie auseinander und zeigt an einigen Beo-

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 587 bis 588, aus Verh. der phys. Ges. zu Berlin, 16. März 1883, 29 bis 30. — (2) Ann. Phys. Beibl. 7, 417, aus Coal, its history and uses; London, Macmillan, 1878. — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 84 bis 87, aus Rend. Lomb. 1882, [2] 15, fasc. 12 bis 13, 15 pp. — (4) JB. f. 1881, 95. — (5) Ann. Phys. [2] 18, 79 bis 94.

bachtungsreihen ihre Anwendbarkeit unter Anfügung folgender vergleichenden Zusammenstellung :

Flüssigkeit	k, Weber*) 4°	k, Graetz 30°	
Wasser	0,0745	0,0945	
Kupfersulfatlösung; 3,1 procentig .	0,0710	0,0922	
Alkohol	0,0292	0,0433	g / cm min
Zinksulfatlösung; 3,7 procentig . .	0,0711	0,0920	
Kochsalzlösung; 5,5 procentig . .	0,0692	0,0964	
Terpentinöl	—	0,0307	

*) JB. f. 1879, 99. Vgl. Lorberg, JB. f. 1881, 1098.

A. Winkelmann (1) lieferte eine Abhandlung über die *Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur*. Derselbe giebt einige Bemerkungen zu der Entgegnung von Graetz (2); stellt die Methoden der Untersuchung dar; beschreibt die benutzten Apparate; giebt die Beobachtungen an Luft und an Wasserstoff; discutirt die Resultate und bespricht insbesondere den Einflufs der Leitung des Glases, auf welchen die Differenz verschiedener Resultate zurückgeführt und dann gezeigt wird, dafs der *Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung der Luft* gleich 0,00208 ist, also nahe mit dem Werthe der Clausius'schen Theorie übereinstimmt; theilt die Resultate für *Kohlensäure* mit, deren Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung 0,0038 ist; bespricht den Einflufs der Absorption der Kohlensäure auf diese Bestimmung und zeigt, dafs, wenn die Absorption der Kohlensäure in höherer Temperatur stärker als in niedriger auftritt, der wahre Werth gröfser als der beobachtete 0,0038 ist; macht einige Bemerkungen über die absoluten Werthe der Wärmeleitung der Gase und zeigt, dafs das Graetz'sche (3) Resultat, nach welchem die Wärmeleitung bei gewissen Gasen in der Uebertragung von nur progressiver

(1) Ann. Phys. [2] 19, 649 bis 691; vgl. Dessen frühere Versuche in JB. f. 1876, 78; f. 1877, 98. — (2) JB. f. 1881, 1100. — (3) JB. f. 1881, 1099.

Energie bestehe, auf einem Mifsverständnifs der Theorie beruht und deshalb unrichtig ist. — A. Winkelmann (1) beanstandet ferner die Berechnungen, durch welche Christiansen (2) aus einigen angestellten Versuchen die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Luft von der Temperatur bestimmte und kann ferner der Auffassung nicht beistimmen, nach welcher C. Christiansen (3) durch weitere Versuche über die Bestimmung des *Emissions- und Absorptionsvermögens der Wärme* zu dem Resultat kommt, dafs sein früher gefundener Werth $\alpha = 0{,}001504$ für den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung der Luft bestätigt sei.

C. Baur (4) hat die *Strahlung des Steinsalzes* bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Wie Er voraussah, war weder das Resultat Melloni's (5) noch dasjenige von Magnus (6) richtig. Steinsalz absorbirt seine eigene Strahlung stärker als die anderer Körper. Die Absorption wächst mit abnehmender Temperaturdifferenz von strahlender und absorbirender Platte und ist wahrscheinlich vollständig, wenn die Temperaturdifferenz beider Platten gleich Null ist.

Goldstein (7) hat in den Abweichungen der specifischen *Atomwärmen der Elemente* von dem Dulong-Petit'schen Gesetz eine Regelmäfsigkeit gefunden, die kaum als zufällig betrachtet werden könne. Nimmt man nämlich die analogen Elemente, d. i. verticale Reihen des Mendelejeff'schen natürlichen Systems der Elemente, so nehmen die Atomwärmen mit der Zunahme des Atomgewichts auch zu, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich wird :

Mg	5,88	Cl	6,16 *)	S	5,46
Zn	6,12	Br	6,74	Se	5,96
Cd	6,17	J	6,87	Te	6,08
Hg	6,88	Al	5,7	C	5,5
P	5,67	Ga	5,52 (?)	Ti	5,76 **)
As	6,11	Zn	6,46	Zr	5,98
Sb	6,19	Tl	6,85	Ce	6,18
Bi	6,8				

*) berechnet. — **) wahrscheinlich.

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 350 bis 352. — (2) JB. f. 1881, 1100. — (3) Ann. Phys. [2] **19**, 267 bis 283. — (4) Ann. Phys. [2] **19**, 17 bis 21. — (5) JB. f. 1854, 78; f. 1858, 101; siehe auch JB. f. 1850, 64. — (6) JB. f. 1869, 139; siehe auch JB. f. 1870, 139. — (7) Ann. Phys. Beibl. **7**, 360 bis 361.

Die entsprechende Regelmäfsigkeit gilt auch bezüglich des Neumann'schen Gesetzes über die specifischen *Molekularwärmen*, indem diese wachsen mit der Zunahme der Molekulargewichte analoger Verbindungen :

1 { ZnO . . . 5,0 ; HgO . . . 5,6 ; PbO . . . 5,7 ;
ZnS . . . 5,9 ; HgS . . . 5,9 ; PbS . . . 6,1 ;

2 { MgO . . . 4,9 ; SiO_2 . . . 3,8 ;
ZnO . . . 5,0 ; SnO_2 . . . 4,6 ;

3 { NaCl . . . 6,2 ; AgCl . . . 6,5; HgCl . . 6,1 ; $HgCl_2$ . . . 6,2 ; $PbCl_2$ . . 6,1 ;
NaJ . . . 6,5; AgBr . . . 6,9; HgJ . . . 6,4; HgJ_2 . . . 6,4 ; PbJ_2 . . . 6,4;
AgJ . . . 7,3 ;

u. s. w.

L. F. Nilson (1) hat die *specifische Wärme des Thoriums* zu 0,02757 gefunden für Metall von der Dichte 11,000, nachdem die *Dichte* für entschieden krystallisirtes Thorium zu 11,230, für mattes zu 10,968, im Mittel zu 11,099 bestimmt worden war. Hiernach ergiebt sich die Atomwärme für Th = 232,4 zu 6,41 und ist das Thorium mit seinem einzigen Oxyd ThO_2 den vierwerthigen Metallen zuzuzählen, worauf auch sonst vorhandene Analogieen mit Zr, Ce, La, Di, Ti, Si oder mit Verbindungen derselben bezüglich des Atomvolums, der Krystallform, des Molekularvolums hinweisen.

P. de Heen (2) hat die *specifische Wärme* einiger *fester organischer Verbindungen* bestimmt :

Substanz und Molekül	Spec. Wärme	Temperaturintervall	Molekularwärme
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ = 118	0,3075	10 bis 60°	36,28
	0,378	60 „ 92	44,60
Methyloxalat $C_2O_4(CH_3)_2$ = 118	0,314	10 „ 35	37,05
Baryumvalerat $(C_5H_9O_2)_2Ba$ = 339	0,299	54 „ 92	101,36
Zinkvalerat $(C_5H_9O_2)_2Zn, 3H_2O$ = 267,5	0,307	10 „ 41	82,12
	0,379	49 „ 90	101,19
Calciumbutyrat $(C_4H_7O_2)_2Ca$ = 130	0,382	10 „ 70	81,74
	0,510	70 „ 90	109,14
Calciumformiat $(CHO_2)_2Ca$ = 214	0,248	10 „ 93	32,2
Baryumformiat $(CHO_2)_2Ba$ = 227	0,144	10 „ 90	32,6
Kaliumacetat $C_2H_3O_2K$ = 98	0,290	10 „ 30	28,42
	0,375	49 „ 93	36,75
Natriumformiat CHO_2Na = 68	0,292	10 „ 93	20,05

(1) Compt. rend. **96**, 346 bis 348; Ber. 1883, 153 bis 163; Chem. News **47**, 122. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **6**, 757 bis 768.

E. Maumené (1) hat die *Schmelzbarkeit von Salzgemengen*, insbesondere verschiedener *Nitrate* untersucht, im Anschluſs an einen Vorschlag von Étard, die Oelbäder durch ein Gemenge der Nitrate des Kaliums und Natriums zu gleichen Aequivalenten zu ersetzen. Derselbe giebt folgende Schmelzpunktsbeziehungsweise Erstarrungspunktsbeobachtungen für Gemenge von *Kalium*- und *Natriumnitrat* nach verschiedenen Aequivalentverhältnissen. Wo kein fester Erstarrungspunkt vorliegt bezeichnet die höhere Temperatur die beginnende Ausscheidung von Krystallen, die niedrige die völlige Erstarrung :

KNO_3-Moleküle	$NaNO_3$-Moleküle	Beobachtete Schmelzpunkte
1	0	327°
0	1	298
3	1	265 bis 247
2	1	244
1	1	219
1	2	242 bis 224
1	3	267 „ 237

Eine Mischung von 1 KNO_3 + 1 $AgNO_3$ setzt die ersten Krystalle bei 169° ab und es fällt das Thermometer bis 121° ohne festen Punkt; 1,68 KNO_3 + 1 $AgNO_3$ (gleiche Gewichte) setzt die ersten Krystalle bei 191° ab, das Thermometer fällt bis 131° ohne festen Punkt; 1 $NaNO_3$ + 1 $AgNO_3$ hat einen festen Punkt, aber bei 251,5°, also um 19,8° höher als der berechnete; 2 $NaNO_3$ + 1 $AgNO_3$ gab 263°, also 15° mehr als die Rechnung; 1 KNO_3 + 1 $NaNO_3$ + 1 $AgNO_3$ bildet die ersten Krystalle bei 190°, die Erstarrung wird erst bei 130° vollständig. Die Schmelzung von $NaNO_3$ + $^1/_2$ $Ca(NO_3)_2$ erzielt man ohne Zersetzung des Kalksalzes indem man in geschmolzenes Natriumnitrat das Calciumnitrat einträgt; in der Mischung gleicher Gewichte bilden sich die ersten Krystalle bei 235° und das Ther-

(1) Compt. rend. 97, 45 bis 48, 1215 bis 1218.

mometer fällt bis 216°, wo es mehr als 5 Minuten stehen blieb. *Baryumnitrat* und *Bleinitrat* können nicht geschmolzen werden, aufser wenn man dieselben in kleinen Krystallen über Kalium- oder Natriumnitrat oder ein Gemenge beider bringt; gleiche Gewichte Baryum- und Natriumnitrat zeigen die ersten Krystalle bei 322°, das Festwerden bei 288°; gleiche Gewichte Bleinitrat und Natriumnitrat zeigen einen festen Punkt bei 282°; gleiche Gewichte Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Bleinitrat werden erst bei 259° fest. *Ammoniumnitrat* schmilzt bei 153° und wird bei 135° fest; fügt man zu gleichen Gewichten von Kalium- und Natriumnitrat ein ebensolches von Ammoniumnitrat, so schmilzt letzteres ohne eine Spur von Gasentwickelung und es bilden sich die ersten Krystalle bei 144°, der feste Punkt erscheint gegen 137 oder 136°; gleiche Gewichte Natriumnitrat und Ammoniumnitrat geben die ersten Krystalle bei 135°, einen festen Punkt bei 114,5°, die Mischung giebt erst bei 200° Gase aus; die Mischung mit Kaliumnitrat ist nicht ebenso leicht herzustellen, wenn die Salze nicht staubförmig sind, entsteht ein Verlust von 5 bis 10 Proc. Ammoniumnitrat; dieselbe hat einen festen Punkt von ungefähr 230°. *Mangannitrat* zersetzt sich unter Abscheidung von MnO_2, kann aber in einer Mischung von Natrium- und Ammoniumnitrat geschmolzen und dann bis 140° erhitzt werden ohne die geringste Ausscheidung von MnO_2, worauf beim Zurückgehen bis 76° noch keine völlige Erstarrung erfolgt; war das Mangannitrat nicht vollkommen trocken, so bleibt Flüssigkeit selbst bei 15°. *Strontiumnitrat*, welches wie Baryumnitrat nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden kann, schmilzt mit einem gleichen Gewicht eines Gemenges von Kalium- und Natriumnitrat nach gleichen Gewichten unter geringer Sauerstoffentbindung, die Mischung giebt selbst bei 295° einen dichten Absatz, der flüssige Theil beginnt bei 237° zu krystallisiren und ist erst bei 214° völlig fest.

S. Young (1) beschreibt die besondere Einrichtung eines

(1) Chem. News 47, 104 (Corresp.).

Wollaston'schen *Kryophors*, mittelst welcher das *Schmelzen von Eis* durch geringen Druck verhindert werden kann.

F. Neesen (1) theilt vorläufig orientirende Versuche über die *specifische Wärme des Wassers* mit. Dieselben sind nach der Eisschmelzungsmethode mit dem Eiscalorimeter von Bunsen angestellt worden. Das Resultat deckt sich in gewisser Ausdehnung mit den Folgerungen Rowland's (2). Es wächst die mittlere specifische Wärme des Wassers nicht stetig mit der Temperatur, sondern nimmt erst zu und dann ab. Das Maximum liegt verschieden, je nachdem die Temperatur nach dem Quecksilberthermometer oder nach dem Luftthermometer gemessen wurde. Bei ersterem liegt das Maximum etwa bei 12°, bei letzterem bei 20°. Die specifische Wärme des Wassers scheint also mit dem Fortschreiten der Temperatur zu pendeln.

G. A. Liebig (3) hat im Anschluſs an die Untersuchungen von Rowland (4) eine neue Reihe von Versuchen über die Aenderungen der *specifischen Wärme des Wassers* ausgeführt. Die nachstehende Tabelle giebt das Verhältniſs der specifischen Wärme zwischen je zwei Temperaturintervallen zusammengestellt mit den entsprechenden Werthen nach Rowland (4) und nach Neesen (5) und dem Verhältniſs der proportional den specifischen Wärmen sich ändernden mechanischen Aequivalente nach Rowland (6).

Verhältnisse der specifischen Wärme des Wassers :

Temperatur-intervalle	Mechanisches Aequivalent	Rowland	Neesen	Liebig
0 bis 14 / 14 bis 17	1,0046	—	—	1,0030
0 bis 17 / 17 bis 22	1,0056	1,0027	—	1,0015
0 bis 17 / 17 bis 29	1,0067	1,0024	1,0079	—

(1) Ann. Phys. [2] 18, 369 bis 386. — (2) JB. f. 1880, 90. — (3) Sill. Am. J. [3] 26, 57 bis 63. — (4) JB. f. 1880, 90. — (5) Dieser JB. S. 121. — (6) JB. f. 1880, 83.

Verhältnisse der specifischen Wärme des Wassers :

Temperatur-intervalle	Mechanisches Aequivalent	Rowland	Neesen	Liebig
0 bis 18 / 18 bis 27	1,0063	1,0025	1,0099	—
0 bis 19 / 19 bis 30	1,0065	1,0067	1,0111	1,0057
0 bis 19 / 19 bis 33	1,0066	1,0052	—	1,0053
0 bis 20 / 20 bis 31	1,0064	—	—	1,0051
0 bis 21 / 21 bis 28	1,0060	1,0045	1,0358	1,0032
0 bis 23 / 23 bis 30	1,0059	—	—	1,0043
0 bis 23 / 23 bis 36	1,0068	—	—	1,0034
0 bis 24 / 24 bis 29	1,0058	—	—	1,0045
20 bis 24 / 24 bis 29	1,0013	0,9983	0,9794	0,9980
21 bis 24 / 24 bis 31	1,0012	—	—	0,9989
21 bis 29 / 29 bis 36	1,0007	0,9954	—	—
25 bis 27 / 27 bis 31	1,0004	—	—	0,9995
29 bis 32 / 32 bis 38	0,9996	—	—	—

St. Pagliani (1) hat die *specifische Wärme* c (2) und *Dichte* d bei 0° bezogen auf Wasser von 4° einiger *Mischungen von Wasser mit primärem Propyl- und Isopropylalkohol* bestimmt nach der Pfaundler'schen (3) Methode :

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 449 bis 450, aus N. Cim. 1883, [3] 13, 229 bis 244. — (2) Vgl. die Versuche von Zettermann, JB. f. 1881, 1096. — (3) JB. f. 1869, 98.

Mischung	C	t	d
C_3H_8O	0,659	21 bis 23°	
„ + $^1/_2 H_2O$ . . .	0,733	24 „ 26	
„ + H_2O	0,785	24 „ 26	
„ + $2 H_2O$ . . .	0,854	23 „ 27	
„ + $3 H_2O$ . . .	0,903	23 „ 25	
„ $5 H_2O$ . . .	0,972	24 „ 26	0,9425
„ + $6 H_2O$ . . .	1,003	24 „ 27	0,9511
„ + $10 H_2O$ . . .	1,050	26 „ 29	0,9707
„ + $15 H_2O$ . . .	1,094	26 „ 28	0,9805
„ + $30 H_2O$	1,079	24 „ 27	0,9878
$C_4H_{10}O$	0,686	26 „ 30	
„ + $50 H_2O$ . . .	1,086	26 „ 29	
„ + $70 H_2O$ . . .	1,067	25 „ 29	

Bei beiden Alkoholen haben die verdünnten Lösungen eine specifische Wärme, welche gröfser ist als die des Wassers. Für Propylalkohol-Wasser-Mischungen liegt in der Tabelle das Maximum der Contraction bei 35,71 Proc. Alkohol in der Mischung; eine graphische Darstellung ergibt dasselbe bei 34,41 Proc. entsprechend einer Zusammensetzung von $C_3H_8O + 6 H_2O$. Nach einer Vergleichung der von Mendelejeff (1) mit den Lösungen des Aethylalkohols und von Ure mit Methylalkohol erhaltenen Resultate scheint der dem Contractionsmaximum entsprechende Verdünnungsgrad der Lösung mit dem Molekulargewicht zu wachsen, während die Gröfse der Contraction mit dem Molekulargewicht abnimmt.

Nach Alexejeff (2) ist die *specifische Wärme der Lösungen* gröfser als die für die Mischung berechnete specifische Wärme.

E. Wiedemann (3) knüpft an die Resultate Thomsen's (4) bezüglich der *Molekularwärmen von Lösungen* einige Bemerkungen in wechen Er insbesondere das Verfahren von Volkmann (5),

(1) JB. f. 1869, 48. — (2) Bull. soc. chim. [2] **40**, 192 (Corresp.). — (3) Ann. Phys. [2] **16**, 608 bis 612. — (4) JB. f. 1870, 95 bis 105. — (5) Ann. Phys. 1882, [2] **17**, 353.

aus den Capillaritätsconstanten der Lösungen diejenigen der wasserfreien Salze selbst zu berechnen, für unzulässig erklärt.

A. Emo (1) hat die *specifische Wärme* c *des Glycerins* vom specifischen Gewicht 1,268 bei 0°, in guter Uebereinstimmung mit den nach anderem Verfahren gemessenen Werthen von Berthelot (2), zwischen t_1° und t_2° gefunden zu :

t_1	t_2	c
17,40°	30,55	0,573
13,40	52,82	0,576
17,24	70,95	0,583
16,30	97,84	0,599
18,37	150,08	0,625
19,62	182,34	0,671

C. Cattaneo (3) hat thermische Eigenschaften der beiden Isomeren *Monochlortoluol* und *Benzylchlorid* bestimmt. Die *thermische Ausdehnung* ergab sich für Monochlortoluol zu $\Delta_t = 0{,}000913856\,t + 0{,}000000526129\,t^2 + 0{,}00000000554\,t^3$; für Benzylchlorid zu $\Delta_t = 0{,}0009665\,t + 0{,}0000000295\,t^2 + 0{,}0000000246\,t^3$. Die *specifische Wärme* des Monochlortoluols wurde zu 0,35502195 gefunden; die *Dampfdichte* desselben zu 4,597 bei 191°, während der theoretische Werth für C_7H_7Cl sich zu 4,371 berechnet.

E. B. Hagen (4) hat die *Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legirung* im festen und im geschmolzenen Zustande untersucht. Folgendes ist die Zusammenstellung der wichtigeren Zahlenergebnisse :

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 187 bis 189, aus Riv. Sc. Industr. di Firenze, Mai 1882, **6**, 23 ff. — (2) JB. f. 1879, 95. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 584 bis 585, aus N. Cim. 1882, [3] **12**, 148 bis 164. — (4) Ann. Phys. [2] **19**, 436 bis 474.

Dichte und specifisches Gewicht :

	Dilatometer	Volum von 1 g	Specifisches Gewicht
Na	III	1,0283 cbcm } bei 0°	0,9724 } bei 0°
	IV	1,0282 „	0,9725
		1,0768 „ geschmolzen	0,9287 bei dem Schmp. 97,6°
K	I	1,1570 cbcm } bei 0°	0,8643 } bei 0°
	II	1,1573 „	0,8641
		1,2051 „ geschmolzen	0,8298 bei dem Schmp. 62,1°
K-Na-Legirung		1,1120 cbcm } bei 0°	0,8998 } bei 0°
23 Gwth. Na		1,1185 „	0,8994
39 „ K		1,1229 „ flüssig	0,8905 flüssig b. d. Schmp. 4,5°

Ausdehnungscoëfficienten :

1) Im starren Zustande. $v_t = v_0 (1 + Bt + Ct^2)$.

	Dilatometer	Cubischer Ausdehnungscoëfficient		Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 50°	Mittlerer linearer Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 50°	Linearer Ausdehnungscoëff. durch Längenmess. bestimmt
Na 0 bis 95°	III	B = 0,0002051	C = 0,0000002273	0,0002164	0,000072	0,000070
	IV	0,0002078	0,0000002573	0,0002161		
K 0 bis 50°	I	0,0002407	0,0000001798	0,0002497	0,000083	0,000085
	II	0,0002380	0,0000002387	0,0002499		

2) Im geschmolzenen Zustande. $v_t = v_\sigma (1 + \delta\tau)$.

σ = Schmelzpunkt; V_0 = Vol. beim Schmp.; $\tau = (t - \sigma)$.

	Schmelzpunkt	Cubischer Ausdehnungscoëfficient δ des geschmolzenen Metalls
	97,6°	0,0002781
	62,1	0,0002991
	4,5	0,0002861

Die gefundenen Werthe stimmen wenigstens in der Gröfsenfolge mit dem Wiebe'schen (1) Gesetz überein.

E. Kuklin (2) hat die *specifische Wärme* und die *Verdampfungswärme* einiger fractionirter Destillationsproducte der *Naphta* von *Baku* bestimmt:

Siedetemperatur	Spec. Gew.	Spec. Wärme	Verdampf.-Wärme
91 bis 95°	0,7435 bei 20°	0,508	79,6
109 „ 112	0,758 „ 22°	0,520	72,0

Während die vorstehenden Werthe auf calorimetrischem Weg gefunden wurden, sind die nachfolgenden nach der Erkaltungsmethode gemessen:

Siedetemperatur:	100—105°	165—170°	170—175°	235—240°	—	Schmieröl	Temperatur
Dichte:	0,7524	0,8045	0,8089	0,8432	0,869	0,9095 bei 20°	
Specifische Wärme	0,505	0,501	0,488	0,465	0,479	9,571	40 bis 35
	0,490	0,489	0,480	0,463	0,475	0,566	35 „ 30
	0,475	0,481	0,469	0,460	0,471	0,559	30 „ 25
	0,469	0,474	0,459	0,459	0,463	0,550	25 „ 20
	0,459	0,469	0,457	0,449	0,452	0,550	20 „ 15
	0,479	0,483	0,470	0,459	0,468	0,559	40 „ 15

G. W. A. Kahlbaum (3) hat die *Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck* in der Weise untersucht, dafs Er erst Seinen Apparat bis zu einer gewissen Luftverdünnung auspumpte, dann den betreffenden Körper erhitzte und den Siedepunkt beobachtete. Bei den Versuchen reichte eine Capillare fast bis zum Boden der als Siedegefäfs dienenden Platinblase, durch welche während des ganzen Versuches Luftbläschen in

(1) JB. f. 1879, 96. — (2) Ber. 1883, 949 bis 950, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883, 1, 106; Bull. soc. chim. [2] 40, 73 (Corresp.). — (3) Ber. 1883, 2476 bis 2484.

geregelter Zufuhr in den Apparat traten, die die Flüssigkeit dauernd in Bewegung hielten. Es zeigte sich, daſs die Beschaffenheit und das Material des Siedegefäſses von sehr viel gröſserem Einfluſs auf die Siedetemperatur ist als im Allgemeinen angenommen wird und daſs ferner es durchaus etwas Anderes ist, ob ein Körper wie bei den angestellten Versuchen fortdauernd siedet, oder ob er wie es bei den Versuchen in der Barometerleere geschieht nur auf seine Dampfspannung geprüft wird. Kahlbaum theilt vorläufig folgende Zahlen für Körper aus der Fettreihe mit :

Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure	
Druck in mm	Siedepunkt	Druck in mm	Siedepunkt	Druck in mm	Siedepunkt
24,84	21,8°	21,31	56,5°	10,06	63,5°
27,66	22,6	22,46	57,6	21,48	75,2
32,58	24,6	31,34	63,5	31,94	81,4
41,40	27,9	41,70	68,8	43,12	87,5
49,66	30,5	44,20	69,2	48,90	89,8
74,54	37,6	47,30	70,4	760,00	161,5
760,00	100,6	760,00	139,4	—	—

Isobuttersäure		Valeriansäure	
Druck in mm	Sdp.	Druck in mm	Sdp.
11,36	57,5°	10,56	72,4°
18,14	69,2	10,68	72,6
28,84	72,8	14,90	78,4
39,36	78,8	27,28	90,0
61,40	85,0	45,92	99,2
760,00	152,0	71,94	105,8
—	—	760,00	173,7

Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
Druck in mm	Sdp.	Druck in mm	Sdp.	Druck in mm	Sdp.
20,50	12,8°	10,22	16,2°	9,46	25,2°
30,86	17,4	16,78	22,3	10,36	31,1
41,32	21,0	30,20	31,4	30,20	45,2
54,86	24,4	39,60	35,6	42,48	50,0
56,86	24,8	62,18	48,2	760,00	106,4
61,96	26,2	760,00	96,8	—	—
760,00	78,2	—	—	—	—

Essigsäureanhydrid		Propionsäureanhydrid	
Druck in mm	Sdp.	Druck in mm	Sdp.
15,02	44,6°	17,94	67,5°
25,86	53,4	21,44	72,0
33,70	59,0	28,06	77,2
41,24	62,6	33,42	80,0
53,04	68,2	38,06	82,7
105,46	81,2	44,02	85,0
760,00	136,4	760,00	167,0

Indem Kahlbaum das Verhältnifs der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme als *„specifische Remission“* bezeichnet, macht Er darauf aufmerksam, dafs diese Gröfse nicht nur für jeden Körper sondern auch für jeden Druck eine besondere ist, und findet durch graphische Darstellung Seiner Versuchsergebnisse, dafs bei den obigen Gliedern der Fettreihe einem Unterschied der Zusammensetzung um CH_2 ein Unterschied um 0,01 der specifischen Remission für 0 mm Druck entspricht.

A. Sabanejeff (1) hat die *Siedepunkte der Aethan- und Aethylen-Haloïdverbindungen* verglichen, nachdem Er im Ver-

(1) Ann. Chem. **216**, 241 bis 251.

laufe Seiner (1) Untersuchungen über Acetylenderivate zum erstenmal das Tribomäthylen und das Acetylendibromür rein dargestellt und deren Siedepunkte von den bis dahin angegebenen auffallend verschieden gefunden hatte :

Chlorderivate	Sdp.	Diff.
C_2H_5Cl	12°	29 bis 30°
C_2H_3Cl	— (17 bis 18)	
CH_2Cl-CH_2Cl	85	30
$CHCl=CHCl$	75	
CH_3-CHCl_2	58	25 bis 26
$CH_2=CCl_2$	32 bis 33	
$CH_2Cl-CHCl_2$	115	28
$CHCl=CCl_2$	87	
$CHCl_2-CHCl_2$	147	30
$CCl_2=CCl_2$	117	

Bromderivate	Sdp.	Diff.
C_2H_5Br	39°	23 bis 24°
C_2H_3Br	15 bis 16	
CH_2Br-CH_2Br	130	20 bis 22
$CHBr=CHBr$	108 bis 110	
CH_3-CHBr_2	111 bis 112	22 bis 24
$CH_2=CBr_2$	88	
$CH_2Br-CHBr_2$	186	23 bis 24
$CHBr=CBr_2$	162 bis 163	

Jodderivate	Sdp.	Diff.
C_2H_5J.	72°	16°
C_2H_3J	56	

(1) JB. f. 1875, 266.

Hiernach sind die Siedepunktsdifferenzen der correspondirenden Haloïdderivate des Aethans und Aethylens constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloïds, unabhängig von der Menge des letzteren. So sind die Siedepunkte der Chlorverbindungen um ungefähr 30°, diejenigen der Bromderivate um 23° und die der Jodverbindungen um 16° verschieden.

Gemischte Haloïdderivate	Sdp.	Diff.
CH_3-CHBrCl	85°	23°
CH_2=CBrCl	62	
CH_2Br-CHBrCl	163	21 bis 22
CHBr=CBrCl	141 bis 142	
CH_2Cl-CH_2Br	106	23 bis 26
CHCl=CHBr	80 bis 83	
CH_2Cl-CH_2J	138	23
CHCl=CHJ	115	
CH_2Br-CH_2J	162	17 bis 22
CHBr=CHJ	140 bis 145	

Auch bezüglich der Haloïdderivate von Kohlenwasserstoffen mit drei Atomen Kohlenstoff macht Sabanejeff auf empirische Regelmäfsigkeiten aufmerksam.

J. M. Crafts (1) hat die *Siedepunkte* und *Dampfspannungen* von *Quecksilber*, *Schwefel* und einigen *Kohlenstoffverbindungen* bestimmt mit dem *Wasserstoffthermometer*. Dieses ist ein Thermometer mit constantem Volum, bei welchem kleinere Dimensionen genommen werden können, weil Wasserstoff viel schneller durch eine Capillare fliefst als Luft. Durch einen Elektromagneten (ähnlich wie bei Weinhold) stellt sich dasselbe automatisch immer auf dasselbe Volum ein. Es wurde bei 760 mm Druck gefunden der Siedepunkt für *Quecksilber* zu 357°, für *Schwefel* 1° weniger als bei Regnault, für *Naphtalin* zu 218,08°, für *Benzophenol* zu 306,1°. Die Siedepunkte der

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 183 bis 184, aus Nat. 1882, 26, 466.

beiden letzteren unter Drucken von 87 bis 2300 mm geben eine Reihe von leicht constant zu erhaltenden Temperaturen zwischen 140 bis 350°.

H. Schröder (1) macht auf die mehrfache Gleichheit der *Siedepunkte* von *Ketonen* entsprechenden *Estern* und *Chloranhydriden* aufmerksam :

Verbindung	Formel	Sdp.
Dimethylketon	CH_3-CO-CH_3	56,3 bis 56,5°
Methylacetat	CH_3-CO-O-CH_3	56,3 bis 57,5
Acetylchlorid	CH_3-CO-Cl	50,7 bis 56
Aethylmethylketon	C_2H_5-CO-CH_3	79,5 bis 81
Methylpropionat	C_2H_5-CO-O-CH_3	79,9
Propionylchlorid	C_2H_5-CO-Cl	79,5 bis 80
Propylmethylketon	C_3H_7-CO-CH_3	99 bis 105
Methylbutyrat	C_3H_7-CO-O-CH_3	102,3
Butyrylchlorid	C_3H_7-CO-Cl	100 bis 101,5
Isopropylmethylketon	C_3H_7-CO-CH_3	93 bis 94
Methylisobutyrat	C_3H_7-CO-O-CH_3	92,3 bis 93
Isobutyrylchlorid	C_3H_7-CO-Cl	92 bis 92,5
Methylisovalerianat	C_4H_9-CO-O-CH_3	116,7
Isovalerylchlorid	C_4H_9-CO-Cl	115 bis 120
Phenylmethylketon	C_6H_5-CO-CH_3	199 bis 200
Benzoësäuremethyläther	C_6H_5-CO-O-CH_3	199,2
Benzoylchlorid	C_6H_5-CO-Cl	198,7

Nicht völlig ebenso genau stimmen die Siedepunkte anderer Reihen von Ketonen und entsprechender Ester überein; aber sie liegen sich doch meist, wenigstens in den Anfangsgliedern, sehr nahe.

A. Schuller (2) hat die von Ihm (3) beschriebene Quecksilberluftpumpe zur *Destillation im Vacuum* benutzt, deren Ausführung Er näher erläutert. Der mit der Luftpumpe erreichbare Grad der Evacuirung beziehungsweise die Reinheit sehr ver-

(1) Ber. 1883, 1312 bis 1315. — (2) Ann. Phys. [2] 18, 317 bis 325. — (3) JB. f. 1881, 1232.

dünnter Gase wird aufser durch den Quecksilberdampf noch durch das bei Hähnen und Schliffstellen etwa verwendete Schmiermittel und die zum Trocknen benutzte sogenannte wasserfreie Phosphorsäure beeinflufst; denn diese Körper enthalten im Vacuum leicht flüchtige Bestandtheile, deren Dämpfe sich wie auch wahrscheinlich sehr verdünnte Gase voraussichtlich an den Wänden der Pumpe condensiren, um sich bei erneuertem Evacuiren immer wieder zu entwickeln. Als *Schmiermittel* für Hähne empfiehlt sich eine Mischung der schwer flüchtigen Theile von *Wachs und Vaselin*, die an der Luft nicht verharzt. Zur Vermeidung des Phosphorpentoxyds läfst man die Phosphorsäure etwa an der Luft Wasserdampf aufnehmen, die so entstehende feste *Metaphosphorsäure* ist noch immer ein sehr gutes *Trockenmittel*. Manche unreine Phosphorsäure entwickelt mit Wasserdampf Phosphorwasserstoff, worauf ganz besonders Rücksicht genommen werden mufs. Bei der befolgten Methode erscheinen sublimirende Körper in vielen Fällen vollkommen getrennt, ebenso lagern sich bei Destillationen verschieden flüchtige Theile mehr oder weniger getrennt in den durch im Destillationsrohr angebrachte Brücken gebildeten Kammern. Unter den untersuchten chemischen *Elementen* sind auffallend viele, namentlich *Selen, Tellur, Cadmium, Zink, Magnesium, Arsen, Antimon* sublimirbar, während merkwürdiger Weise die leicht schmelzbaren wie *Wismuth, Blei, Zinn* schwer destilliren, das letzte bei Rothgluth noch nicht merkbar. Diese Erfahrungen widersprechen den Angaben Demarçay's (1), nach denen Wismuth bei 292°, Blei und Zinn bei 360° flüchtig sein sollen. Die Abweichung erklärt sich vielleicht aus leicht flüchtigen Verunreinigungen, die bei der ersten Destillation Beschläge verursachten, welche aber bei wiederholter Destillation ausblieben. Wie auch Demarçay beobachtete, findet meist während der ganzen Dauer der *Metalldestillation* Gasentwickelung statt; dieselbe wird aber bei wiederholter Verdampfung gewöhnlich unmerklich oder wenigstens unbedeutend. Natrium, Selen, Tellur, Cadmium, Zink,

(1) JB. f. 1882, 261.

Arsen und Antimon verdampfen so leicht, daſs man diesen Umstand bei der Reindarstellung zweckmäſsig verwenden wird. Bemerkenswerth ist ferner, daſs die meisten sublimirbaren Körper scheinbar in demselben Vacuum auch geschmolzen und noch weiter erhitzt werden können, wobei selbstverständlich die Destillation rascher von statten geht. Der *Kohlenstoff* wurde in der Weise untersucht, daſs Carré'sche 1 mm dicke Kohlestäbchen in einer zerlegbaren Glühlichtlampe mittels des elektrischen Stromes geglüht wurden. Anfangs entwickelte sich viel Gas und die Glaswände belegten sich mit einer weiſslichen Schicht, welche von organischen Körpern herrühren muſste, da sie bei wiederholtem Glühen nicht mehr auftrat. Dabei konnte der Strom soweit verstärkt werden, daſs ein Licht von 120 Kerzenstärke entwickelt wurde. Spuren einer Verdampfung der Kohle selbst konnten auch bei dem vollkommensten Vacuum nicht beobachtet werden; nur als das Kohlestäbchen durch Verbrennung an der Luft dünner gemacht war und während des Glühens im Vacuum zersprang, zeigte sich auf der vorher reinen Glasfläche ein durchsichtiger brauner Anflug, der wahrscheinlich von verflüchtigter Kohle herrührte. An der Bruchstelle konnten keine Spuren einer Schmelzung entdeckt werden. *Phosphorpentoxyd* P_2O_5 sublimirt schon entschieden bei 50°, falls ein Theil der Röhre von einer Kältemischung umgeben ist, in schönen wasserhellen Krystallen. Von *organischen Körpern* können manche leicht zersetzbare Gemische, wie *Talg, Wachs, Colophonium, Vaselin, Ozokerit,* im Vacuum ohne Zersetzung destillirt und von Verunreinigungen befreit werden; dabei trennen sich verschiedene Theile von einander. Aus *Bernstein* sublimiren erst wasserhelle Krystalle, offenbar Bernsteinsäureanhydrid, dann kommen ölige Tropfen, schlieſslich beginnt das zurückbleibende Harz sich zu zersetzen. Aus schwarzem *Kautschuk* destilliren bei gelindem Erwärmen zweierlei verschieden flüchtige Tropfen, von denen die flüchtigeren den Kautschukgeruch in erhöhtem Maſse zeigen, während der Rest wenig Geruch hat und so klebrig wie frisch geschnittener Kautschuk ist, aber nicht zersetzt zu sein scheint. *Rohrzucker*, wasserfreier

Traubenzucker und *schwefelsaures Chinin* zersetzen sich während oder noch vor der Destillation.

A. Nadejdine (1) hat die *kritischen Temperaturen* T_k und auch kritischen Drucke (2) p_k für folgende Flüssigkeiten bestimmt, nach der Methode von Sajontschewsky (3), und findet unter Herbeiziehung von Versuchswerthen des Letzteren, dafs für unter einander isomere Alkohole, Aether, Ketone die Differenzen der Siedetemperaturen sehr nahe gleich denjenigen der kritischen Temperaturen sind, welches Gesetz Pawlewski (4) für Homologe aufgestellt habe:

Name der Flüssigkeit	Sdp.	T_k	p_k
CH_2Cl_2	41,1°	245,1°	
$C_2H_4Cl_2$	84,1	289,3	
Methylalkohol	63,8	233,0	69,73
Isoamylen	34,7	191,6	34,0
Propylen		90,2	
		97	
Allylalkohol	96	271,9	
Normalpropylalkohol	97,4	258 u. 254,1	53,26
	97,3	254,2	
Isopropylalkohol	84,4	234,6	53,10
Isobutylalkohol	107,2	265,0	48,27
Isobutylen	— 6	150,7	
Methyloxyd	— 23,6	129,6	
Methyläthyloxyd	11,1	167,7	

Br. Pawlewski (5) theilt die *kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten* mit, wobei wie früher (6) T die kritische und t die Siedetemperatur des untersuchten Körpers ist:

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 678 bis 681, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, **14**, 157 bis 162, 536 bis 542; 1883, **15**, 25 bis 30. — (2) Siehe JB. f. 1880, 40. — (3) JB. f. 1879, 65. — (4) JB. f. 1882, 110. — (5) Ber. 1883, 2633 bis 2636. — (6) JB. f. 1882, 109.

Formel und Name der Flüssigkeit	T	t	T—t
PCl_3, Phosphorchlorür	285,5°	75,5°	210°
CCl_4, Tetrachlormethan	285,3	75,4	209,9
$C_2H_4Cl_2$, Aethylenchlorid	ca. 283,0	85	198
„ Aethylidenchlorid	254,5	57,8	196,7
C_3H_5Cl, Allylchlorid	ca. 240,7	45,5	195,2
C_2H_5Br, Aethylbromid	236,0	39	197
$C_3H_8O_2$, Methylal oder Formal . .	223,6	43	180,6
$C_6H_{14}O_2$, Aethylal oder Acetal . .	254,4	104,3	150,1
$C_6H_{15}N$, Triäthylamin	267,1	90,1	177,0
C_5H_{12}, Isopentan	194,8	31	163,8
C_5H_{10}, Amylen	201,0	38	163,0
C_6H_{14}, Hexan norm.	250,3	68	182,3
C_6H_{10}, Diallyl	234,4	59,1	175,3
C_8H_{18}, Diisobutyl	270,8	107,5	163,3
C_8H_{16}, Caprylen oder Oktylen norm.	298,6	123,6	175,0
C_7H_8, Toluol	320,8	111	209,8
$C_4H_{10}O$, Butylalkohol norm. . . .	287,1	117,2	169,9
„ Trimethylcarbinol	234,9	83	151,9
$C_5H_{12}O$, Isoamylalkohol	306,6	132,1	174,5
$C_6H_{10}O_2$, Aethylcrotonat	326,0	138,8	187,2
$C_5H_{12}O$, Aethylpropyläther	233,4	63,9	196,5
$C_5H_{10}O$, Allyläthyläther	245,0	67,2	177,8
$C_2H_4O_2$, Essigsäure	321,5	118,5	203,0
$C_3H_6O_2$, Propionsäure	339,9	138,5	201,4

Pawlewski bemerkt, daſs Nadejdine (1) in Seiner Arbeit einige Schlüsse als ganz neu aufführt, welche schon von Pawlewski (2) bereits publicirt worden waren.

C. M. Guldberg (3) hat angenäherte Werthe der *kritischen Temperaturen* berechnet auf Grund des Satzes, daſs nach der van der Waals'schen Theorie (4) die übereinstimmenden

(1) Dieser JB. S. 134. — (2) JB. f. 1882, 110 und früher Kosmos, Lwów; 1881, 498. — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 350 bis 351, aus Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882, Nr. 20. — (4) JB. f. 1880, 61 f.

Temperaturen verschiedener Flüssigkeiten der absoluten kritischen Temperatur proportional sind.

O. Straufs (1) hat die *kritische Temperatur von Flüssigkeitsmischungen* untersucht. *Aether-Alkohol*-Mischungen ergaben die nachstehenden Beobachtungswerthe, welchen die nach der Formel $T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}$ berechneten Zahlen beigefügt sind :

Alkoholprocente α	Aetherprocente β	Kritische Temperatur	
		beob. T_b	ber. T_r
0	100	195,5	—
15,2	84,8	202,8	202,3
27,8	72,2	208,8	208,0
52,8	47,2	218,8	219,3
72,7	27,3	227,5	228,3
83,9	16,1	233,9	233,3
96,5	3,5	239,9	239,0
100,0	0	240,6	—

Gemäfs dieser Uebereinstimmung hat O. Straufs (2) ferner die kritischen Temperaturen von *Wasser-Alkohol-Mischungen* bestimmt und aus diesen Beobachtungswerthen die *kritische Temperatur des Wassers* nach obiger Gleichung berechnet :

Alkoholprocente α	Wasserprocente β	Kritische Temperatur	
		der Mischung T_b beobachtet	des Wassers T_r berechnet
100	0	250,0	—
90	10	261,7	367
87,5	12,5	264,4	365
83,4	16,6	270,2	371
80	20	273,1	366
75	25	280,7	373
66,6	33,4	292,5	377
50	50	308,7	367

(1) Ann. Phys. Beibl. 1882, 6, 282, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1880, 12, 207 bis 218. — (2) Ann. Phys. Beibl. 7, 676, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, 14, 510 bis 518.

Als mittlerer Werth für die kritische Temperatur des Wassers wird die Zahl 370° festgestellt. Wird diese in die Gleichungen für correspondirende Temperaturen und Dampfspannungen des Wassers und Aethers eingeführt, so erhält man den *kritischen Druck* (1) *des Wassers* zu 195,5 atm.

L. Boltzmann (2) macht einige theoretische Bemerkungen zu K. Strecker's (3) Abhandlungen über die *specifische Wärme* gasförmiger zweiatomiger Verbindungen.

P. A. Müller (4) hat das Verhältnifs der *specifischen Wärmen* bei *Gasen* und *Dämpfen* nach der Methode von Assmann (5) festgestellt für die nachverzeichneten Verbindungen, für welche bei Druck und Temperatur das Maximum und Minimum angegeben ist, für welches die betreffende Zahl k, das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, gilt :

Substanz	Formel	Atomzahl	Druckhöhe		Temperatur		k
			Max.	Min.	Max.	Min.	
Luft			76,98	33,40	22,0	12,0	1,4062
Sauerstoff	O_2	2	73,73	31,59	20,6	16,4	1,4025
Chlorwasserstoff	HCl	2	78,49	25,66	41,1	18,8	1,3980
Bromwasserstoff	HBr	2	75,24	29,39	37,8	10,1	1,3647
Kohlendioxyd	CO_2	3	75,89	27,82	33,7	9,4	1,2653
Schwefeldioxyd	SO_2	3	79,81	24,61	33,7	15,5	1,2562
Schwefelwasserstoff	H_2S	3	76,74	25,90	40,0	10,2	1,2759
Schwefelkohlenstoff	CS_2	3	70,49	16,99	39,8	21,3	1,1890
Ammoniak	NH_3	4	75,64	33,32	30,1	10,7	1,2622
Methan	CH_4	5	76,63	16,39	30,0	18,5	1,3160
Methylchlorid	CH_3Cl	5	77,70	17,01	17,3	16,1	1,1991
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	5	50,82	17,40	42,0	24,2	1,1192

(1) Siehe JB. f. 1880, 40. — (2) Ann. Phys. [2] 18, 309 bis 310. — (3) JB. f. 1882, 112; f. 1881, 1097. — (4) Ann. Phys. [2] 18, 94 bis 119. — (5) JB. f. 1852, 33.

Substanz	Formel	Atomzahl	Druckhöhe Max.	Druckhöhe Min.	Temperatur Max.	Temperatur Min.	k
Chloroform	$CHCl_3$	5	20,82	8,80	38,5	22,5	1,1100
Aethylen	C_2H_4	6	77,39	14,99	29,5	15,3	1,2430
Acetaldehyd	C_2H_4O	7	57,46	17,26	22,7	22,7	1,1455
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	8	78,40	26,60	29,5	21,2	1,1257
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	8	11,50	4,72	42,3	42,1	1,0854
Methylchloroform	$C_2H_3Cl_3$	8	19,96	8,00	44,8	43,5	1,0371
Methyläther	C_2H_6O	9	75,19	21,19	—	5,7	1,1072
Methylal	$C_3H_8O_2$	13	75,98	17,95	30,8	—	1,1127
			17,75	14,63	—	12,7	1,0650
			27,11	15,28	—	22,5	1,0750
			62,44	17,41	42,1	36,8	1,0940
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	15	73,97	13,74	45,4	22,5	1,0288

Die Werthe von k nehmen mit steigender Atomzahl ab, doch ergeben sich mehrere Ausnahmen. Für gleiche Atomzahlen zeigen die Verbindungen des Chlors und Broms kleinere k, was von Strecker (1) ebenfalls für Chlor, Brom, Jod selbst beobachtet ist. Dieser Einfluſs des Chlors zeigt sich recht deutlich bei Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform, bei welchen trotz gleicher Atomzahl der Ersatz je eines Atoms H durch Cl ein sichtbares Sinken des Werthes von k bewirkt. Eine ähnliche Wirkung wie Chlor, Brom, Jod übt auch die Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel aus. Von den anderen Gasen besitzen Methan und Aethylen hervorragend hohe Werthe. Nach einer Berechnung der Werthe für die verschiedenen Arten der Energie ergiebt sich, daſs in Gasen mit mehratomigen Molekülen die mittlere Energie eines Atoms immer kleiner ist als die Energie des Schwerpunkts der Moleküle.

Vieille (2) hat die *specifischen Wärmen einiger Gase* bei hohen Temperaturen untersucht, indem Er mittelst eines eigenen Apparats die rasch sich ändernden Drucke bei der Explosion von Gasmischungen in geschlossenen Gefäſsen maſs und ferner

(1) JB. f. 1881, 1098; vgl. auch JB. f. 1882, 112. — (2) Compt. rend. **96**, 1218 bis 1221; 1358 bis 1361.

ein Verfahren zur Schätzung des Einflusses der Abkühlung anwandte. Zunächst ergab sich bis zu 2700° die Identität der Molekularwärmen bei constantem Volum für die Gase *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Stickstoff*, *Kohlenoxyd*. Diese Identität für Kohlenoxyd und Stickstoff gestattete ferner die Vornahme des Studiums der specifischen Wärme der einfachen Gase bei sehr hohen Temperaturen mit Hülfe von Mischungen mit Cyan, welches zu Kohlenoxyd verbrannte : CN + O = CO + N. Die aus dem erzeugten Maximaldruck abgeleitete Temperatur bildet die untere Grenze der Verbrennungstemperatur und andererseits ist es leicht, die obere Grenze der durch die Reaction entwickelten Wärme zu bestimmen, unter Berücksichtigung des aus der Analyse der Verbrennungsproducte sich ergebenden Betrags der Dissociation. Der Quotient der beiden Werthe bildet die obere Grenze der mittleren specifischen Wärme bei constantem Volum für die Gase Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Aus den angestellten Versuchen erhält man so die folgenden Maximalwerthe für die *mittleren Molekularwärmen* der Gase *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd* bei hohen Temperaturen und bei constantem Volum : bei 3100° zu 6,30; bei 3600° zu 7,30; bei 4400° zu 8,10; während für gewöhnliche Temperatur der Werth 4,8 gilt. Demnach ändert sich für die genannten Gase die mittlere specifische Wärme bei constantem Volum um mehr als zwei Drittel des Werthes zwischen 0 und 4400°. Diese Folgerungen gründen sich auf die Voraussetzung eines constanten Ausdehnungscoëfficienten der Gase bei constantem Volum und der Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes bei hohen Temperaturen. Diese Annahmen begreifen in sich die constante Gleichheit der Differenzen der specifischen Wärmen sowohl bei constantem Volum wie bei constantem Druck. Man darf deshalb mit demselben Grade der Annäherung eine entsprechende Beziehung auch für die specifischen Wärmen bei constantem Druck behaupten.

P. Chappuis (1) hat die *Wärmeerzeugung bei der Absorp-*

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 21 bis 38.

tion von Gasen durch feste Körper und Flüssigkeiten gemessen. Der angewandte Apparat bestand aus einem Eiscalorimeter von Bunsen, aus einem Manometer und aus einer Quecksilberluftpumpe von Töpler. Für jeden untersuchten absorbirenden Körper wurde eine Reihe von Wärmemengen bestimmt, welche durch die successive Absorption verschiedener Gasmengen erzeugt wurden und wachsenden Drucken entsprachen. — Die im Folgenden in cm-Calorien angegebenen Wärmemengen beziehen sich auf die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°. Dieser Wärmeeinheit entspricht nach Schuller und Wartha (1) eine vom Eiscalorimeter eingesogene Quecksilbermenge von 15,442 mg, welche als Einheit diente. Die Dauer der Wärmeabgabe an das Calorimeter schwankte zwischen 20 und 40 Min., und zwar so, daſs bei gleicher Wärmeproduction die von den zuerst verdichteten Gasmengen erzeugte Wärme rascher abgegeben wurde, als die von den zuletzt verdichteten :

Absorption von *Kohlendioxyd* durch *Holzkohle* (Fusain) :

Versuchsreihe	Gewicht der Kohle g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,58	123,95	0	490,4	39,58	0,3194
"	"	21,07	490	833,5	6,40	0,3038
II	"	60,78	0	87,6	19,41	0,3194
"	"	56,01	87,6	381,5	17,45	0,3116
"	"	27,62	381,5	711,1	6,04	0,2187 (?)
III	"	58,27	0	82,2	18,14	0,3113
"	"	55,50	82,2	363,2	18,05	0,3252
"	"	22,94	363,2	659,8	7,22	0,3147

(1) JB. f. 1877, 105.

Absorption von *Luft* durch *Holzkohle*:

Gewicht der Kohle g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
2,58	19,19	0	704,71	2,08	0,1083

Absorption von *Schwefeldioxyd* durch *Holzkohle*:

Versuchsreihe	Gewicht der Kohle g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,58	59,90	0,00	5,05	36,83	0,6148
„	„	61,84	5,05	16,45	31,54	0,5101
„	„	58,98	16,45	70,60	27,75	0,4705
„	„	53,10	70,60	451,10	25,84	0,4867
II	2,69	124,68	10,00	14,19	70,99	0,5694
„	„	126,57	14,19	449,94	61,28	0,4842

Asbest und *Bimsstein* zeigten für Schwefeldioxyd keine merkliche Absorption.

Absorption von *Schwefeldioxyd* durch *Meerschaum* (vom spec. Gew. 2,76):

Versuchsreihe	Gewicht des Meerschaums g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,451	50,40	0,00	98,90	27,42	0,4615
„	„	53,67	98,90	377,15	15,99	0,2979
„	„	52,96	377,15	687,39	13,38	0,2527

Durch *Platinschwarz* fand bei der Einführung von Schwefeldioxyd eine merkliche Absorption statt (5,73 ccm durch 3,406 g), die aber nach 3 Stunden noch fortdauerte, nach welchen 6,92 ccm bei 548 mm Enddruck und einer abgegebenen Wärmemenge von 5,27 cal absorbirt waren.

Absorption von *Ammoniak* durch *Holzkohle*:

Versuchsreihe	Gewicht der Kohle g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,088	123,05	0,00	56,70	55,36	0,4499
„	„	116,39	56,70	371,10	44,92	0,3860
II	2,231	121,09	0,00	52,87	57,77	0,4358
„	„	117,34	52,87	325,75	44,35	0,3779
III	2,300	62,77	0,00	10,24	30,82	0,4910
„	„	59,02	10,24	30,15	23,54	0,3989
„	„	61,55	30,15	68,00	22,07	0,3586
„	„	59,27	68,00	122,45	21,93	0,3701
„	„	59,09	122,45	222,49	21,45	0,3630
„	„	58,02	222,49	435,52	20,24	0,3488
„	„	25,79	435,52	637,54	8,55	0,3298

Feinfaseriger *Asbest* vom spec. Gewicht 2,76 zeigte auch für Ammoniak keine beträchtliche Absorption.

Absorption von *Ammoniak* durch *Meerschaum*:

Versuchsreihe	Gewicht des Meerschaums g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,486	60,24	0,0	0,0	55,20	0,9164
„	„	59,75	0,0	5,0	33,92	0,5677
„	„	59,74	5,00	37,13	30,31	0,5074
„	„	57,10	29,30	214,96	22,88	0,4007
„	„	53,39	214,96	575,56	18,16	0,3402

Absorption von *Methylchlorid* durch *Holzkohle*:

Versuchsreihe	Gewicht der Kohle g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	1,913	61,55	0	3,77	29,920	0,4861
„		57,37	3,77	174,81	26,973	0,4702
„		19,42	147,81	675,38	9,261	0,477

Absorption von *Methylchlorid* durch *Meerschaum* :

Versuchsreihe	Gewicht des Meerschaums g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	2,74	57,44	0	34,90	26,882	0,4680
„	„	51,06	34,90	484,94	16,832	0,3296
„	„	5,84	484,94	561,90	1,889	0,3236

Aus vorstehenden Ergebnissen geht unmittelbar hervor : 1) dafs die zuerst absorbirten Gasmengen beträchtlich gröfsere Wärmemengen erzeugen als die zuletzt absorbirten; 2) dafs die Zunahmen des äufseren Druckes, welche der Absorption gleicher Gasmengen entsprechen, zuerst langsam, dann immer rascher wachsen. Andererseits zeigen die Versuche, dafs sämmtliche sicher bestimmte Absorptionswärmen der untersuchten Gase gröfser sind als ihre Verdampfungswärmen, wie folgende vergleichende Angaben lehren :

Gas	Erstarrungswärme für 1 ccm	Verdampfungswärme für 1 ccm	Absorptionswärme für 1 ccm
Kohlendioxyd	0,318 (1)	—	0,319 bis 0,308
Schwefeldioxyd . . .	—	0,261 (2)	0,615 „ 0,470
Ammoniak	—	0,201 (3)	0,45 „ 0,38

Die beobachtete Absorptionswärme zerfällt in zwei Theile, in die Verflüssigungswärme oder Verdampfungswärme des betreffenden Gases und in die durch weitere Compression des flüssig gewordenen Gases erzeugte Wärme oder *Benetzungswärme*. Letztere wurde direct bestimmt für *Wasser und Kohle* zu im Mittel 7,425 cal für 1 g Kohle; 2,358 g *Kohle* erzeugten 57,450 cal bei der Berührung mit *Schwefelkohlenstoff*; 4,932 g pulverförmige *Thonerde* erzeugten 13,55 cal bei der Berührung mit destillirtem Wasser. Bei diesen Versuchen kamen die po-

(1) Favre, Ann. chim. phys. 1872 [5] **1**, 250. — (2) Favre, Ann. chim. phys. [3] **37**, 465. — (3) Regnault, Ann. chim. phys. 1871, [4] **24**, 247.

rösen Körper mit einer viel gröfseren Flüssigkeitsmenge in Berührung als zu ihrer vollständigen Benetzung nöthig war. Wenn man beachtet, dafs die vollständige Benetzung der porösen Körper durch die verflüssigten Gase beim Maximum der Spannkraft derselben eintreten mufs, so kann man aus der bis zu diesem Drucke absorbirten Gasmenge die hierzu nöthige Flüssigkeitsmenge bestimmen, welche übrigens bei der Benetzung eine bedeutende Compression erfährt. So sind zur Benetzung von 1 g Kohle an flüssigem Schwefeldioxyd 0,204 ccm erforderlich, an flüssigem Ammoniak 0,245 ccm, wenn man die Dichte des flüssigen Ammoniaks zu 0,6502 annimmt, an Wasser 0,224 ccm, welche bei der Berührung 7,425 cal erzeugen. Aus dem bekannten Compressibilitätscoëfficienten des Wassers und den obigen Gröfsen läfst sich der Druck berechnen, welcher auf diese 0,224 ccm Wasser wirken mufs, damit die Compressionsarbeit dem Aequivalent der beobachteten Wärmemenge 7,425 cal gleich werde; derselbe ergiebt sich näherungsweise zu 27,5 Millionen atm und ist als die untere Grenze der von 1 g Kohle ausgeübten Adhäsionskraft anzusehen. — Die Messung der *Absorptionswärmen der Gase durch die Flüssigkeiten* geschah in derselben Weise wie bei den festen Körpern:

Absorption von *Schwefeldioxyd* durch *Wasser*:

Versuchsreihe	Wassermenge ccm	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	ca. 5	58,45	0,00	106,88	18,30	0,3130
„	„	56,06	106,88	216,19	16,40	0,2926
„	„	40,81	216,19	295,52	10,82	0,2651
II	„	60,28	0,00	105,87	20,42	0,3387
„	„	57,42	105,87	237,60	18,52	0,3225
„	„	58,91	237,60	365,66	18,57	0,3152
„	„	57,32	365,66	492,50	17,78	0,3101
III	„	116,79	0,00	208,68	38,85	0,3327
IV	„	109,70	0,00	204,66	37,06	0,3378
V	„	118,72	0,00	215,95	42,94	0,3634
„	„	114,62	215,95	441,81	36,87	0,3216
VI	„	116,54	207,72	440,18	36,28	0,3113
VII	„	121,22	0,00	215,82	38,72	0,3194
VIII	„	119,93	215,82	459,52	37,62	0,3137

Absorption von *Schwefeldioxyd* durch Stückchen von schwarzem *Kautschuk* :

Versuchsreihe	Gewicht des Kautschuks g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	5,83	63,01	0,00	211,98	16,11	0,2557
"	"	59,46	211,98	414,31	16,20	0,2725
"	"	58,95	363,92	485,60	15,52	0,2633
"	"	57,13	485,60	582,45	14,00	0,2450

Absorption von *Ammoniak* durch *Wasser* :

Versuchsreihe	Gewicht des Wassers g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck *) mm	Enddruck *) mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	5	129,58	0,00	13,75	49,97	0,3857
"	"	135,24	13,75	25,02	51,73	0,3825
"	"	128,61	—	24,60	48,58	0,3777
"	"	128,86	—	36,70	48,05	0,3729
"	"	131,65	—	36,90	48,51	0,3684
"	"	131,71	—	40,16	48,49	0,3681
"	"	134,37	—	47,24	48,49	0,3608

*) Die Drucke konnten hier nicht mit Sicherheit bestimmt werden wegen beständiger Abnahme in Folge von Diffusion in die tiefer gelegenen Schichten.

Absorption von *Methylchlorid* durch *Kautschuk* :

Versuchsreihe	Gewicht des Kautschuks g	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal	Für 1 ccm absorbirten Gases cal
I	3,95	53,64	0,00	330,50	11,47	0,2138
"	"	53,72	330,50	584,52	11,24	0,2092

Die vorstehenden Absorptionswärmen durch Flüssigkeiten zeigen eine sehr stetige und langsame Abnahme, der gleichzeitigen regelmäſsigen Zunahme des äuſseren Druckes entsprechend, und der schwarze Kautschuk zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkeiten. Die bei der Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten erzeugten Wärmemengen sind im allgemeinen kleiner als die bei der Absorption durch die festen Körper frei werdenden Wärmemengen, bleiben aber gröſser als die Verdampfungswärmen der absorbirten Gase. Nach Verflüssigung der letzteren durch Druck würde also beim Mischen der beiden Flüssigkeiten der Ueberschuſs der Absorptionswärme über die Verdampfungswärme frei werden. Selbst für die Spannkraft der Dämpfe eines solchen Gemisches, bei welchen die eine Flüssigkeit in groſser, die andere in geringer Menge vorhanden ist, bleibt der von Regnault (1) ausgesprochene Satz giltig, daſs die Spannkraft der Mischung kleiner ist als diejenige der flüchtigeren Flüssigkeit allein bei derselben Temperatur. Daher darf die *Auflösung* eines *Gases* in einer Flüssigkeit als ein besonderer Fall der Mischung zweier Flüssigkeiten betrachtet werden.

E. Pauchon (2) weist an dem *Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats* nach, daſs die Formel von Kirchhoff (3) bei richtiger Auslegung unter Zuhilfenahme anderer thermischer Elemente das Bestehen und die Lage des besagten Löslichkeitsmaximums vorauszusehen gestattet.

Berthelot (4) hat die *Lösungswärmen* des *Kaliumthiosulfats* und des *Natriumthiosulfats* und deren *Zersetzungstemperatur* bestimmt :

$K_2S_2O_3$ (im Vacuum getrocknet)	+ 90 Thl. Wasser,	bei 10° . . .	— 4980;
$Na_2S_2O_3$ (getrocknet bei 200°)	+ 50 Thl. Wasser,	„ 18,5° . . .	+ 1720,
„ („ „ 150°)		„ 7,5° . . .	+ 1240,
„ („ „ 358°)		„ 7,5° . . .	+ 1480.

(1) JB. f. 1863, 72. — (2) Compt. rend. **97**, 1555 bis 1556. — (3) JB. f. 1873, 93; f. 1858 47. — (4) Compt. rend. **96**, 146; Bull. soc. chim. [2] **40**, 413.

Die durch allmähliche Steigerung der Temperatur getrockneten Thiosulfate des Kaliums und des Natriums zersetzen sich gegen 400°; bei 470° ist die Umsetzung des Kaliumsalzes eine vollständige gemäfs der Gleichung : $4 K_2S_2O_3 = 3 K_2SO_4 + K_2S_5$. Erhitzt man dagegen die Hydrate rasch auf 200°, so beginnt eine Zersetzung unter dem Einflufs des Wasserdampfs. Nach dem Erhitzen des thioschwefelsauren Kaliums auf 470° ist daher die Lösungswärme nahezu gleich der Summe derjenigen des Sulfats und des Polysulfids, doch fällt der beobachtete Werth von — 4520 cal zufällig mit der Lösungswärme des ursprünglichen Salzes fast zusammen.

J. Thomsen (1) fand, dafs das normale krystallisirte *Chlorwasserstoffgoldchlorid* 4 Mol. Wasser enthält und dafs die Lösungswärme desselben — 5830 cal für $AuCl_4H . 4 H_2O$ ausmacht, dafs aber diese Verbindung in trockener Luft 1 Mol. Wasser verliert und die Lösungswärme der verwitterten Verbindung $AuCl_4H . 3 H_2O$ nur — 3550 cal beträgt. Der Unterschied der Lösungswärme der beiden Verbindungen ist von derselben Gröfse, welche Thomsen (2) für die Aufnahme eines Wassermoleküls in eine wasserhaltige Verbindung für viele Salze nachgewiesen hat, und giebt die Wärmemenge, welche die theilweise entwässerte Verbindung mit 3 Mol. Wasser beim Uebergang in die normale mit 4 Mol. Wasser liefert.

J. Thomsen (3) hat die Lösungswärme und die Hydratwärme der *alkalischen Erden* und der *Alkalien* gemessen unter, von Berthelot wahrscheinlich nicht hinlänglich beobachteter, Berücksichtigung des Kohlensäuregehalts besonders der alkalischen Erden, welcher einen beträchtlichen Einflufs auf das indirect gewonnene Resultat hat. Um z. B. die Lösungswärme des wasserfreien Baryumoxyds zu bestimmen, wird die Wärmeentwicklung beim Lösen desselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemessen und mit der Neutralisationswärme des Baryts in wässeriger Lösung verglichen. Für die Alkalien wird

(1) Ber. 1883, 1585 bis 1587. — (2) JB. f. 1878, 82. — (3) Ber. 1883, 2613 bis 2615.

die Lösungswärme direct gemessen, so daſs ein Gehalt an Kohlensäure oder an Wasser nur einen geringeren Einfluſs ausübt. Für Kalk, welcher leicht rein darzustellen ist, ergaben die beiden Untersuchungsweisen fast dieselben Werthe.

Lösungswärme der Anhydride und der Hydrate :

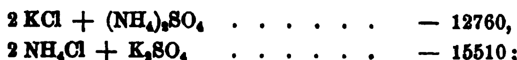
Reaction	Thomsen	Berthelot
(BaO, Aq)	34520 cal	27880 cal
(SrO, Aq)	29340 „	26800 „
(CaO, Aq)	18330 „	18100 „
(BaO_2H_2, Aq)	12260 „	10260 „
(SrO_2H_2, Aq)	11640 „	9600 „
(CaO_2H_2, Aq)	2790 „	3000 „
(KOH, Aq)	13290 „	12460 „
(NaOH, Aq)	9940 „	9780 „
($BaO_2H_2 . 8\,H_2O$, Aq)	— 15210 „	—
($SrO_2H_2 . 8\,H_2O$, Aq)	— 14640 „	—

Wärmeentwicklung der Hydratbildung :

Reaction	Thomsen	Berthelot
(BaO, H_2O)	22260 cal	17620 cal
(SrO, H_2O)	17700 „	17200 „
(CaO, H_2O)	15540 „	15100 „
(BaO_2H_2, $8\,H_2O$)	27470 „	—
(SrO_2H_2, $8\,H_2O$)	26280 „	—

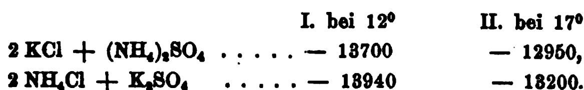
Für das krystallisirte wasserhaltige Barythydrat und Strontianhydrat hat Berthelot die Formel $BaO_2H_2 . 9\,H_2O$ und $SrO_2H_2 . 9\,H_2O$ gegeben. Thomsen's Untersuchungen führen zu der Formel $BaO_2H_2 . 8\,H_2O$ und $SrO_2H_2 . 8\,H_2O$, so daſs die von den beiden Forschern beobachteten Lösungswärmen nicht direct vergleichbar sind.

Chruschtschow (1) hat die Lösungswärme von *Salzmischungen* untersucht :



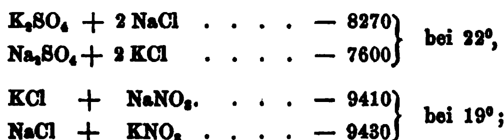
$2\,KCl + (NH_4)_2SO_4$ . . . . — 12760,
$2\,NH_4Cl + K_2SO_4$ . . . . — 15510;

nach dem Eindampfen (I.) oder durch Verdunsten unter der Luftpumpe (II.) der gebrauchten Lösung :



	I. bei 12°	II. bei 17°
$2\,KCl + (NH_4)_2SO_4$	— 13700	— 12950,
$2\,NH_4Cl + K_2SO_4$	— 13940	— 13200.

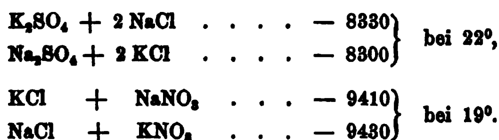
Nimmt man an, dafs in der Lösung vier Salze vorhanden sind, so erhält man für das erste System : — 13650, für das zweite : — 13920; wonach der Schlufs zulässig sei, dafs in Lösungen von Salzgemengen, die Ammonsalze enthalten, keines von den ursprünglich angewandten Systemen mehr vorhanden ist. Die Summe der Lösungswärmen folgender einzelner Salze beträgt :



$K_2SO_4 + 2\,NaCl$ . . . . . — 8270 } bei 22°,
$Na_2SO_4 + 2\,KCl$ . . . . . — 7600 }

$KCl + NaNO_3$ . . . . — 9410 } bei 19°;
$NaCl + KNO_3$ . . . . . — 9430 }

während die Lösungswärme der Gemische gefunden wurde :



$K_2SO_4 + 2\,NaCl$ . . . . . — 8330 } bei 22°,
$Na_2SO_4 + 2\,KCl$ . . . . . — 8300 }

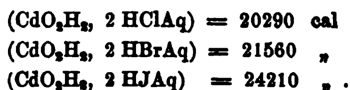
$KCl + NaNO_3$ . . . . — 9410 } bei 19°.
$NaCl + KNO_3$ . . . . — 9430 }

Wenn also keine Dissociation stattfinde, so befänden sich in der Lösung nicht vier, sondern nur zwei Salze. Das nur gemischte System $BaCl_2 + K_2SO_4$ gab bei 19° . . . + 900, das System $BaCl_2 + Na_2SO_4$ bei 20° . . . + 6800, während nach dem Schmelzen die Lösungswärme für ersteres . . . — 8600, für letzteres . . . — 1900 ergab und die Lösungswärme von 2 KCl . . . — 8600, von 2 NaCl . . . — 1950 beträgt. Hiernach sollen flüssige *Salze*, wenn kein Lösungsmittel vorhanden ist, nur ein System von zwei Salzen bilden.

(1) Ber. 1883, 948 bis 949, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883, 1, 65.

Nach W. Alexejew (1) erreicht der Wärmeeffect beim Mischen zweier *Flüssigkeiten* sein Maximum, wenn gleiche Mengen derselben zusammengebracht werden. Wenn jedoch wirkliche *Lösungen* entstehen, so wird desto mehr Wärme absorbirt, je gröfser die Menge des einen der beiden Bestandtheile der Lösung wird.

J. Thomsen (2) hat folgende Neutralisationswärmen des *Cadmiumoxyds durch Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff* gefunden:



$(CdO_2H_2, 2\,HClAq) = 20290$ cal
$(CdO_2H_2, 2\,HBrAq) = 21560$ „
$(CdO_2H_2, 2\,HJAq) = 24210$ „ .

Hiernach hat das Cadmiumoxyd mit Jodwasserstoffsäure eine gröfsere Neutralisationswärme als mit Bromwasserstoffsäure und mit dieser eine gröfsere als mit Chlorwasserstoffsäure. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Cadmiumoxyd scharf von Natronhydrat, sowie von Baryt, Magnesia, Zinkoxyd und Kupferoxyd, welche Basen bei der Neutralisation durch die drei Säuren nahe übereinstimmende Wärmemengen liefern, und nähert sich den Oxyden von Blei und Quecksilber, bei welchen ein noch stärker hervortretender Unterschied in der Neutralisationswärme dieser drei Säuren beobachtet wird.

Berthelot und Vieille (3) enthüllen eine Art von undulatorischer Bewegung gemischter Art, welche erzeugt wird in Folge einer gewissen Uebereinstimmung physikalischer und chemischer Impulse inmitten eines sich umwandelnden Stoffes. Diese Art von Erscheinungen wird gekennzeichnet durch die Erzeugung einer *Explosionswelle*, d. h. einer regelmäfsigen Oberfläche, auf welcher sich die Umwandlung entwickelt und welche den nämlichen Zustand der Verbindung, der Temperatur, des Drucks u. s. w. verwirklicht. Diese einmal erzeugte Ober-

(1) Ber. 1883, 2275, Ref. aus Protok. d. J. d. russ.-chem. Ges. 1883, 1, 361. — (2) Ber. 1883, 2616. — (3) Ann. chim. phys. [5] 28, 289 bis 332 mit Abbildungen; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 40, 353 bis 362; theilweise Compt. rend. 96, 672.

fläche pflanzt sich hierauf von Schichte zu Schichte fort in der ganzen Masse in Folge der Uebertragung der aufeinander folgenden Stöfse der *Gasmoleküle*, welche in einen heftigeren Schwingungszustand versetzt werden durch die Wärmeentwickelung bei ihrer Verbindung und auf der Stelle oder genauer mit einer leichten Lageverschiebung umgewandelt werden. Entsprechende Erscheinungen können sich in festen und flüssigen explosiven Körpern entwickeln. Dieselben bestätigen und bestimmen genauer die Theorie, welche Berthelot (1) 1870 von den Wirkungen des Stofses auf *Nitroglycerin* und *Schiefsbaumwolle* gegeben hat. Die Fortpflanzung der Explosionswelle ist gleichförmig und ihre Geschwindigkeit ist unabhängig vom Druck, ebenso von der Substanz und dem Durchmesser der Röhren oberhalb einer gewissen Gröfse. Diese Geschwindigkeit bildet für jede entflammbare Mischung eine wahre specifische Constante. Sie beträgt auf die Secunde bezogen, um einige der zahlreichen Angaben hier beispielsweise anzuführen, für $H_2 + O$ . . . 2810 m; für $CO + O$ . . . 1089 m; für $C_2H_2 + O_5$ . . . 2482,5 m; für $N_2O + CO$ . . . 1106,5 m; überhaupt schwanken die für die verschiedenartigsten Mischungen angegebenen Werthe zwischen 1000 und 2810 m; die Beimengung träger Gase, wie von Stickstoff, verringert die Geschwindigkeit, in gröfseren Mengen bis zum Aufhören der Fortpflanzung.

Mallard und Le Chatelier (2) haben die *Entflammungstemperaturen explosiver Gasmischungen* gemessen. Für *Wasserstoff*-Luftknallgas wurde der Mittelwerth 552° gefunden. Für verschiedene Wasserstoff-*Sauerstoff*-Mischungen und Wasserstoff-*Luft*-Mischungen liegen die Werthe zwischen 530° und 595°; für verschiedene *Kohlenoxyd*-Sauerstoff-, Kohlenoxyd-Luft- und Kohlenoxyd-Sauerstoff-*Kohlendioxyd*-Mischungen zwischen 630° und 725°; für *Methan*-Sauerstoff-Mischungen zwischen 600° und 660°.

(1) JB. f. 1870, 1126; f. 1871, 1028. — (2) Bull. soc. chim. [2] 39, 2 bis 6.

Mallard und **Le Chatelier** (1) haben ferner bezüglich der *Verbrennung explosiver Gasmischungen* den erzeugten Druck gemessen, welcher auf die Verbrennungstemperaturen, die specifischen Wärmen und die Dissociation zu schließen gestattet (2), und auch die Schnelligkeit der Fortpflanzung der Verbrennung durch Photographiren der *Flamme* brennender Gasmischungen untersucht. Die Flamme schreitet anfangs vollkommen regelmäßsig und gleichförmig vor; dann macht dieselbe Oscillationen, welche sehr rasch an Weite zunehmen mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit; endlich stürzt sich dieselbe bis an's Ende der Röhre, d. h. sie bildet die Explosionswelle, welche von **Berthelot** und **Vieille** (3) entdeckt und studirt wurde; in gewissen Fällen erlischt dieselbe plötzlich und die Verbrennung hört auf. Wenn man die Entflammung mittelst einer explosiven Substanz von solcher Energie bewirkt, daſs der erste Abschnitt einen so starken Druck erfährt, daſs dieser den folgenden zur Entflammung bringen kann, so entsteht sofort die Explosionswelle.

Ferd. Fischer (4) benutzte zur Wiederholung der Versuche von **Fletcher** (5) über *sogenannte flammenlose Verbrennung* eine Gebläselampe und wickelte um das eine Ende eines dünnen Thonpfeifenrohrs möglichst gleichmäſsig Eisendraht zu einer 6 bis 8 mm dicken festen Kugel, doch so, daſs ein Gasstrom leicht hindurchging und daſs man durch das Thonrohr aus der Mitte der Kugel Gase ansaugen konnte. Richtet man nun auf eine solche Eisendrahtkugel die Flamme des Gasgebläses, bis das Eisen eben rothwarm ist, drückt den Gasleitungsschlauch zu, so daſs die Flamme verlöscht, läſst das Gas dann wieder zutreten unter gleichzeitiger kräftiger Luftzufuhr, so wird in wenig Augenblicken das Innere der Kugel weiſsglühend und der Eisendraht schmilzt zusammen anscheinend ohne jede Flam-

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 98 bis 104; 268 bis 277; 369 bis 377; 572 bis 581; theilweise Compt. rend. **95**, 1352. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 1091 und 1092; f. 1882, 57. — (3) JB. f. 1882, 56; auch dieser JB. S. 150. — (4) Dingl. pol. J. **247**, 32 bis 35. — (5) JB. f. 1882, 1452.

menbildung, was sich einfach aus der gleichförmigen Mischung des an Sauerstoff reichen Gasgemenges und der hohen Temperatur erklärt und der Erschwerung der Erkennung einer schwachblauen Flamme durch das blendende Licht des schmelzenden Eisens. Die Zusammensetzung der Gasproben entspricht der des Gasgemisches an der Spitze einer Gebläseflamme oder einer Bunsen'schen Gasflamme; jedoch zeigt das geringere Sauerstoffverhältnifs, dafs ein Theil Sauerstoff zur Verbrennung des Eisens gedient hat.

Nach K. Heumann (1) zeigt sich die *Verbrennung des Schwefels mit weifser Phosphorescenzflamme* ganz besonders schön, wenn der Schwefel auf einer Platte im Innern eines metallenen Luftbades rasch auf ungefähr 180° (2) erhitzt wird; 10 bis 20 cm lange weifse Flammen erfüllen flackernd das Innere des Kastens. Durch Regulirung der Gaslampe gelingt es leicht, diese Phosphorescenzverbrennung stundenlang im Gange zu erhalten, ohne dafs die gewöhnliche blaue Schwefelflamme auftritt. Auch *Schwefelverbindungen,* wie insbesondere Zinnober, gefälltes oder natürliches Schwefelantimon, Schwefelarsen, Musivgold, sowie thioschwefelsaures Natrium, xanthogensaures Kalium, Sulfoharnstoff u. s. w. liefern beim Erhitzen jene schwachleuchtende weifsliche Flamme. Das wesentliche Phosphorescenzproduct ist *Schwefeldioxyd,* doch ist die Entstehung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels in noch nicht nachweisbarer geringer Menge nicht ausgeschlossen. Die bei gut angestelltem Versuch brillante Phosphorescenzflamme des Schwefels sei völlig unbekannt geblieben.

O. Jacobsen (3) giebt dieser Behauptung gegenüber Citate (4), wonach die *Phosphorescenz des Schwefels* keineswegs überall mit Stillschweigen übergangen wird, wie in den meisten neueren Lehrbüchern. Im täglichen Leben sei früher die Phos-

(1) Ber. 1883, 139 bis 144. — (2) Nach Joubert, JB. f. 1874, 147 erscheint in Luft die Phosphorescenz des Schwefels bei etwa 200°. — (3) Ber. 1883, 478. — (4) Z. B. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., 1, S. 211; siehe auch JB. f. 1874, 147 und JB. f. 1847 und 1848, 128.

phorescenzflamme des Schwefels besonders häufig und sehr schön an den jetzt fast ganz außer Gebrauch gekommenen einfachen Schwefelhölzern wahrgenommen worden, wenn man diese zum Trocknen in eine etwas zu heiße Ofennische gelegt hatte.

Berthelot (1) hat der französischen Academie ein neues Werk „über die *Kraft der explosiven Stoffe*, gemäß der Thermochemie" überreicht mit einigen Bemerkungen bezüglich der Anordnung des Inhalts, welcher sich auf Experimentaluntersuchungen gründet, die in den letzten dreizehn Jahren in den Comptes rendus gedruckt und in diesen Jahresberichten nach ihren Hauptergebnissen mitgetheilt worden sind.

Müller-Erzbach (2) zeigt, daß unter mehreren *isomeren Körpern* demjenigen eine größere *Umsetzungswärme* oder geringere *Bildungswärme* zukommt, der ein geringeres *Volumgewicht* besitzt. Obwohl die Umsetzungswärmen von den specifischen Wärmen abhängen, so zeigen doch die letzteren, soweit Bestimmungen vorliegen, keine beträchtlichen Abweichungen und erscheint demnach die Voraussetzung als wahrscheinlich zutreffend, daß für die in Betracht kommende Vergleichung ein störender Einfluß der specifischen Wärme überhaupt nicht vorliegt. In diesem Verhalten der *organischen Verbindungen* biete sich ein neues Beweismaterial für die aus den Volumverhältnissen der verschiedensten Klassen unorganischer Körper von Ihm (3) gefolgerte Behauptung, daß die durch die chemische Verwandtschaft herbeigeführten Umsetzungen nach dem Grundsatz des kleinsten Raumes die wirksamen Massen unter stetiger Vergrößerung der mittleren Dichtigkeit mehr und mehr zusammendrängen.

A. P. Laurie (4) hat die drei Curven mitgetheilt, welche entstehen, wenn man die *Atomgewichte* der Elemente als Abscissen und die entsprechenden *Verbindungswärmen* mit Chlor, mit Brom und mit Jod als Ordinaten aufträgt und die Endpunkte der letzteren verbindet.

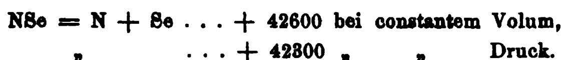
(1) Compt. rend. **97**, 767. — (2) Ber. 1883, 758 bis 761. — (3) JB. f. 1879, 21; f. 1880, 14; f. 1881, 1107, 21 bis 23. — (4) Phil. Mag. [5] **15**, 42 bis 45.

A. Boillot (1) stellte theoretische Betrachtungen bezüglich der *Verbindungswärme des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff* an.

Scheurer-Kestner (2) widerlegte die von H. Bunte (3) ausgegangenen Anfechtungen der Ergebnisse, welche Er und Meunier (4) bei der Bestimmung der *Verbrennungswärme* einer gewissen Anzahl von *Kohlesorten* erhalten hatten.

H. G. L. van der Meulen (5) hat in Fortsetzung früherer (6) vorläufiger Versuche die *Zersetzungswärme des Ozons* direct und unabhängig von der Aenderung der Anzahl der Moleküle für 96 g oder OOOOOO bestimmt zu 72600 cal. Drei weitere vorläufige minder genaue Versuche ergaben im Mittel OOOOOO (unabhängig von der Aenderung in der Molekülzahl) = — 73300. Derselbe bespricht einleitend die früheren Bestimmungen von Berthelot (7), von Woods (8) und von Hollmann (9).

Berthelot und Vieille (10) fanden die bei der Explosion des *Stickstoffselenids* frei werdende Wärme zu:



$NSe = N + Se$ . . . + 42600 bei constantem Volum,
„ . . . + 42300 „ „ Druck.

Demnach bildet sich das Stickstoffselenid unter Wärmeabsorption (— 42300 cal für NSe) wie das Stickstoffsulfid (— 31900 cal für NS) und das Stickoxyd (— 21600 für NO).

J. Thomsen (11) hat die Bildungswärme der *Chloride des Phosphors und des Arsens* bestimmt. Derselbe beobachtete: $(PCl_3 : Aq) = 65140$ cal; hatte früher gefunden: $(P, O_3, H_3, Aq) = 227570$ cal; demnach folgt aus der Formel: $-(P, Cl_3) - 3(H_2, O) + (P, O_3, H_3, Aq) + 3(H, Cl, Aq) = 65140$ cal, dafs die Bildungswärme des *Phosphorchlorürs* $(P, Cl_3) = 75300$ cal ist.

(1) Compt. rend. **97**, 490 bis 491. — (2) Bull. soc. chim. [2] **40**, 257 bis 265. — (3) Die Resultate der Heizversuchsstation München von H. Bunte, 1879, 1880, 1882; auch H. Bunte, als Manuscript gedruckter Vortrag, gehalten im bayer. Bezirksverein des Vereins deutscher Ingenieure am 16. Mai 1882. — (4) JB. f. 1868, 968; f. 1869, 1122; f. 1870, 1219; f. 1871, 1087; f. 1873, 1087. — (5) Rec. Trav. chim. **2**, 69 bis 90. — (6) JB. f. 1882, 124. — (7) JB. f. 1876, 87. — (8) JB. f. 1864, 122. — (9) JB. f. 1868, 136. — (10) Compt. rend. **96**, 213. — (11) Ber. 1883, 37 bis 39.

Derselbe beobachtete ferner : (PCl_5, Aq) = 123440 cal, und da die Bildungswärme der Phosphorsäure in wässeriger Lösung (P, O_4, H_3, Aq) = 305290 cal ausmacht, so ist die Bildungswärme des *Phosphorpentachlorids* (P, Cl_5) = 104990 cal. Die directe Reaction von *Chlor auf Phosphortrichlorid* ergab (PCl_3, Cl_2) = 29692 cal, in genauer Uebereinstimmung mit dem obigen Unterschied der Bildungswärme der beiden Chloride. Die Bildungswärme des *Arsenchlorürs* wurde direct gemessen zu (As, Cl_3) = 71463 cal für metallisches Arsen, gasförmiges Chlor und flüssiges Product; aus ($AsCl_3$: Aq) = 17583 cal und (As_2, O_3, Aq) = 146970 cal findet man (As, Cl_3) = 71307 cal; also im Mittel 71390 cal. Da die Bildungswärme der arsenigen Säure (1) sich auch auf diejenige der Bromwasserstoffsäure in wässeriger Lösung 28380 stützt, so schliefst Thomsen aus dieser Uebereinstimmung, dafs Seine (2) Bildungswärme des *Bromwasserstoffs* richtig und diejenige Berthelot's (3) um 1060 cal zu hoch ist.

Für die Chlorverbindung des Phosphors und Arsens gelten demnach folgende Werthe :

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
(P, Cl_3) . . .	75300 cal	Directe Bildung aus regulärem Phosphor
(P, Cl_5) . . .	104990 „	
(PCl_3, Cl_2) . . .	29690 „	Bildung von PCl_5 aus PCl_3 und Cl_2
(PCl_3 : Aq) . .	65140 „	Lösungswärme
(PCl_5 : Aq) . .	123440 „	
(As, Cl_3) . . .	71390 „	Directe Bildung aus metallischem Arsen
($AsCl_3$: Aq) . .	17580 „	Lösungswärme

J. Thomsen (4) fand die nachstehenden Werthe für die *Bildungswärmen der Chloride und Oxyde des Antimons und Wismuths :*

(1) JB. f. 1874, 115. — (2) JB. f. 1872, 65. — (3) JB. f. 1878, 94. — (4) Ber. 1883, 39 bis 42.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
(Sb, Cl_3) . . .	91890 cal	Bildungswärme
(Sb, Cl_5) . . .	104870 „	
$(SbCl_3, Cl_2)$ . .	18480 „	$SbCl_5$ aus $SbCl_3$ und Cl_2 gebildet
$(SbCl_3 : Aq)$ . .	7730 „	Vollständige Zersetzung
	8910 „	Bildung von $Sb_4O_5Cl_2$
$(SbCl_5 : Aq)$ . .	35200 „	Vollständige Zersetzung
$(Sb_2, O_3, 3 H_2O)$	167420 „	Product : SbO_3H_3
(Sb, O_3, H, H_2O)	117890 „	
$(Sb_2, O_5, 3 H_2O)$.	228780 „	Product : SbO_4H_3
(Sb, O_4, H, H_2O) .	148570 „	
(SbO_3H_3, O) . .	30680 „	
(Bi, Cl_3) . . .	90630 „	Bildungswärme
(Bi, O, Cl, H_2O) .	88180 „	
$(BiCl_3 : H_2O, Aq)$	7830 „	Bildung von $BiOCl . H_2O$ aus $BiCl_3$
$(BiCl_3 : 3H_2O, Aq)$	— 6350 „	„ „ BiO_3H_3 „ $BiCl_3$
$(BiO_3H_3, HClAq)$	+ 14180 „	„ „ $BiOCl . H_2O$ „ BiO_3H_3
$(Bi_2, O_3, 3 H_2O)$.	137740 „	Product : BiO_3H_3
(Bi, O_3, H, H_2O)	103050 „	

Metallisches *Wismuth* entzündet sich, selbst im feingepulverten Zustande, nicht oder wenigstens höchst unsicher im Chlorgase. Sobald aber eine ganz geringe Menge Antimon zugegen ist, wird die Reaction zwischen Chlor und Wismuth sogleich eintreten und regelmäſsig zu Ende gehen. Es ist dieſs eine ähnliche Erscheinung wie die leichte Entzündung und regelmäſsige Chlorirung von metallischem Tellur in Chlorgas durch eine minimale Quantität Schwefel (1). Die fortwährende Bildung und Zersetzung von *Antimonpentachlorid* beziehungsweise *Schwefelchlorür* ist die Ursache dieses Verhaltens.

J. Thomsen (2) fand folgende Bildungswärmen der *Oxychloride des Kohlenstoffs, des Phosphors und des Schwefels* :

Reaction	Wärmeentwickelung
(C, O, Cl_2)	55140 cal
(P, O, Cl_3)	145960 „
(S, O_2, Cl_2)	89780 „
(CO, Cl_2)	26140 „
(PCl_3, O)	70660 „
(SO_2, Cl_2)	18700 „
$(COCl_2, Aq)$	57970 „
$(POCl_3, Aq)$	72190 „
(SO_2Cl_2, Aq)	62900 „

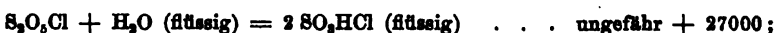
(1) Thomsen, Ber. 1882, 3024; JB. f. 1882, 125. — (2) Ber. 1883, 2619 bis 2621.

J. Ogier (1) fand für das *Schwefelsäurechlorhydrat* SO_3HCl die *Lösungswärme* in Wasser zu + 40300 cal; wonach die *Bildungswärme* :



SO_3 (fest) + HCl (Gas) = SO_3HCl (flüssig) . . . + 14400;

die direct im Calorimeter gemessene Vereinigung von SO_3 und HCl ergab + 14300. Die *Verdampfungswärme* für 116,5 g ist — 12800. Das *Pyrosulfurylchlorid* verwandelt sich durch Wasser in Schwefelsäurechlorhydrat :



S_2O_5Cl + H_2O (flüssig) = 2 SO_3HCl (flüssig) . . . ungefähr + 27000;

umgekehrt ging Schwefelsäurechlorhydrat bei der Destillation über Phosphorsäureanhydrid in Pyrosulfurylchlorid über. Die *Dampfdichte* des Schwefelsäurechlorhydrats war von Williams (2) gefunden worden zu 2,27; Forcrand fand dieselbe nach der Methode von Meyer bei 180° und bei 216° zu 2,46; 2,35; 2,45; 2,36; 2,38; die theoretische ist 4,03.

D. Konowaloff (3) fand die *Zersetzungswärme* von 1 g *Pyrosulfurylchlorid* durch Kalilösung (1 Thl. KOH in 5 Thln. Wasser) zu 896,2 cal. Aus dieser Zahl berechnet sich die *Bildungswärme* eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ zu 188200 cal. Die Neutralisationswärme von 1 g des durch Wasser nach der Gleichung $S_2O_5Cl_2 + aq = 2 H_2SO_4 + 2 HCl + aq$ zersetzten Sulfurylchlorids wurde direct zu 418,3 und 420 cal gemessen; nach der Gleichung verlangen die bei der Zersetzung von 1 g $S_2O_5Cl_2$ sich bildenden Säuren : 419 cal. Die *Verdampfungswärme* ist 68 cal bei 23,25° und die *specifische Wärme* 0,249 zwischen 18 und 80°; 0,254 zwischen 21 und 152°; folglich ist die *latente Verdampfungswärme* = 35,12 cal oder für ein Molekül = 7570 cal. Mit Hilfe dieser Zahl ergiebt sich die Bildungswärme eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ im Gaszustand zu 180600 cal. Die Bildung des $S_2O_5Cl_2$ aus SO_3 und SO_2Cl_2 giebt 6900 cal, wenn alle Körper im Gaszustand genommen werden. Schliefslich weist Konowaloff die frühere Annahme von Heumann und

(1) Compt. rend. 96, 646 bis 648. — (2) JB. f. 1869, 208. — (3) Ber. 1888, 2629 bis 2631.

Köchlin (1) zurück, dafs Seinem (2) Pyrosulfurylchlorid bei etwas höherem Siedepunkt, 153° statt 147°, eine Spur Schwefelsäure beigemischt gewesen sei.

J. Thomsen (3) hat folgende Werthe für die Verbrennungswärme und die Bildungswärme des dampfförmigen *Kohlenstoffsulfids* und des *Carbonylsulfids* bei etwa 20° gefunden :

Reaction	Verbrennungswärme	Reaction	Bildungswärme
$(CS_2 : O_6)$	265130	(C, S_2)	− 26010
$(COS : O_3)$	131010	(C, O, S)	+ 37030
		(CO, S)	+ 8030

Für flüssiges Kohlenstoffsulfid wird die Verbrennungswärme um 6400 cal geringer und die Bildungswärme um 6400 cal gröfser sein als für den Körper in gasförmigem Zustand. Die Verbrennungswärme des Carbonylsulfids ist sehr nahe die Hälfte derjenigen des Kohlenstoffsulfids und daher auch die Bildungswärme desselben sehr nahe dem Mittel zwischen derjenigen des Kohlendioxyds und des Kohlenstoffsulfids.

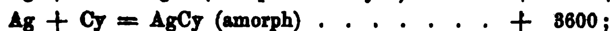
Berthelot (4) leitet aus thermischen Untersuchungen der *Isomerie der Silberhaloïdsalze* folgende Bildungswärmen ab :


Ag + J (fest) = AgJ (kryst.) . . . + 14300 cal


Ag + J (fest) = AgJ (amorph) . . . + 7700 bis 14300.

Uebrigens sind alle amorphen Zustände des durch Wechselwirkung der wässerigen Lösungen von Silbernitrat und Kaliumjodid erhaltenen Silberjodids nach einigen Minuten identisch, sowohl in der Kälte als durch Erwärmen auf 200° und entsprechen der Bildungswärme + 14300 cal, so dafs die Arbeit der molekularen Umwandlung in krystallisirtes *Silberjodid* gleich Null ist :


Ag + Cl = AgCl (amorph oder kryst.) . . . + 29200;


Ag + Cy = AgCy (amorph) . . . . + 3600;


Ag + Br (flüssig) = AgBr (kryst.) . . . . + 23700,


Ag + Br (flüssig) = AgBr (amorph) . . . . + 20700 bis 23700.

(1) Ber. 1883, 1629. — (2) JB. f. 1882, 232 und Ber. 1883, 1127. — (3) Ber. 1883, 2616 bis 2619. — (4) Ann. chim. phys. [5] 29, 241 bis 249; Compt. rend. 1882, 94, 817; Bull. soc. chim. [2] 39, 17.

Für die Zustände des *Silberbromids* gilt das Gleiche wie für das Silberjodid. Weitere Versuche, bei welchen die Lösungswärmen von AgJ in KCy verglichen wurden, ergaben einen verschiedenen Zustand des durch Wasser aus der krystallisirten *Doppelverbindung* $AgJ . 3 KJ . {}^1/_2 H_2O$ abgeschiedenen Silberjodids, welcher jedoch nach zwei Minuten dem stabilen wieder gleich geworden ist. Hieraus folgert Berthelot, dafs das Silberjodid in die obige Doppelverbindung in einem von seinem sonstigen Anfangszustande etwas verschiedenen Zustande eingeht, so dafs die Bildungswärme des Doppelsalzes immerhin den thermochemischen Regeln entsprechend eine positive ist, während der stabile Zustand des Silberjodids eine negative Bildungswärme ergeben würde.

Schon theilweise mitgetheilten (1) thermischen Untersuchungen Berthelot's (2) über *Quecksilbersalze* seien noch folgende Ergebnisse beigefügt. *Quecksilberacetat,* Lösungswärme : $Hg(C_2H_3O_2)_2 + 444 H_2O$ bei 4,6° . . . — 3180, bei 13,7° . . . — 3680 cal; Verdünnungswärme : $[Hg(C_2H_3O_2)_2 + 222 H_2O]$ bei 8,5° $+ 222 H_2O$ . . . — 180, ein neuer Wasserzusatz hat auf das Thermometer keine merkliche Wirkung; Bildungswärme : $2 C_2$ (Diamant) $+ 2 H_3 + 2 O_2 + Hg = Hg(C_2H_3O_2)_2$ (kryst.) . . . + 224200. *Quecksilberoxalat,* Bildungswärme : C_2 (Diamant) $+ O_4 + Hg = HgC_2O_4$ . . . + 341600; Zersetzungswärme $HgC_2O_4 = 2 CO_2 + Hg$ (flüssig) . . . + 37600.

Berthelot (3) hat die Bildung der *Doppelhaloïdsalze des Silbers und Kaliums* thermisch untersucht, der Doppel*jodide* $3 KJ, AgJ, {}^1/_2 H_2O$; $2 KJ, AgJ, {}^1/_2 H_2O$; $3 KJ, 2 AgJ, H_2O$; des Doppel*bromids* $3 KBr, AgBr, {}^1/_2 H_2O$ und einiger durch Zusammenschmelzen erhaltener Doppelsalze. Die Resultate mit krystallisirten Salzen sind sicherer als diejenigen mit geschmolzenen,

(1) JB. f. 1882, 182. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 351 bis 355. — (3) Ann. chim. phys. [5] **29**, 271 bis 277; Compt. rend. 1882, **94**, 912; Bull. soc. chim. [2] **39**, 21.

welch letztere merkliche Beträge der Schmelzwärme zurückhalten :

3 KJ (kryst.) + $^1/_2 H_2O$ flüssig)	+ AgJ (Endzustand)	. . . .	— 1900,
„ „	+ AgJ (Anfangszustand)	. . .	+ 3700;
2 KJ + $^1/_2 H_2O$	+ AgJ (Endzustand)	. . . .	0,000,
„ „	+ AgJ (Anfangszustand)	. . .	+ 5600;
3 KJ + H_2O	+ 2 AgJ (Endzustand)	. . .	— 700,
„ „	+ 2 AgJ (Anfangszustand)	. .	+ 10500.

AgJ (Endzustand) + KJ = AgJ, KJ (geschmolzen, dann fest) .	— 1800,
AgJ (Anfangszustand) + KJ = AgJ, KJ	+ 3800;
AgJ (Endzustand) + 3 KJ = AgJ, 3 KJ (geschmolzen, dann fest) .	— 900,
AgJ (Anfangszustand) + „	+ 4700.
3 KBr (fest) + $^1/_2 H_2O$ (flüssig) + AgBr (Endzustand)	— 1600,
„ + AgBr (Anfangszustand) . .	+ 1400.
KBr + AgBr (Endzustand) (geschmolzen, dann fest)	— 400,
„ + AgBr (Anfangszustand) „	+ 2600.

AgCl, KCl, frisch durch Schmelzung bereitet, liefert bei der Behandlung mit Wasser von 12° . . — 4300 cal anstatt — 4500 für KCl; die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Doppelsalzes ist also nahe gleich Null. Bei dieser Gelegenheit führt Berthelot folgende Neutralisationswärmen auf :

Ag_2O + 2 HCl (verd.)	+ 41800;
„ + 2 HBr (verd.), Anfangszustand	+ 44600,
„ , Endzustand	+ 51200;
„ + 2 HJ (verd.), Anfangszustand	+ 58000,
„ , Endzustand	+ 64200.

Berthelot (1) hat auch die Doppelzersetzungen der *Haloïdsalze des Silbers* thermisch untersucht :

$AgNO_3$ (1 Aeq. in 8 l) + KCy (1 Aeq. in 2 l), bei 10° . . . + 27800,

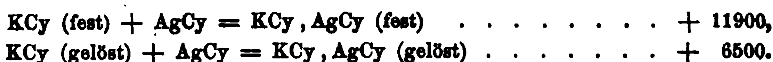
hierbei bildet sich gelöstes KNO_3 und gefälltes AgCy, wonach :

2 HCy (verd.) + Ag_2O (gefällt), bei 10° . . . . + 42800.

Durch Zusatz eines zweiten Aequivalents KCy (1 Aeq. in 2 l) löst sich der Niederschlag unter einer Wärmeentwickelung von + 6500 cal; man hat also im Ganzen : + 33800 cal. Ein

(1) Ann. chim. phys. [5] 29, 277 bis 288; Compt. rend. 1882, 94, 817.

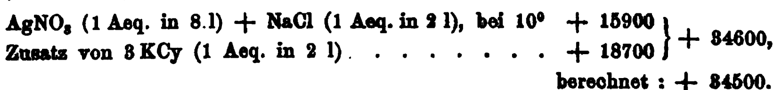
drittes Aequivalent KCy entwickelt noch 700 cal; im Ganzen 34500 cal und diese Ziffer wächst bis gegen 36500 cal bei einem grofsen Ueberschufs des Cyanids. Gemäfs der Zahl + 6500, welche der Lösungswärme des KCy (— 2960) und derjenigen des Doppelcyanids KCy, AgCy (kryst.) (— 8350) zuzufügen ist, berechnet sich die Bildungswärme des Doppelsalzes :



KCy (fest) + AgCy = KCy, AgCy (fest) . . . . + 11900,
KCy (gelöst) + AgCy = KCy, AgCy (gelöst) . . . . + 6500.

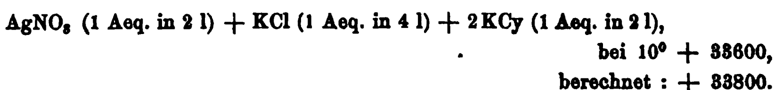
Demgemäfs läfst sich die Verdrängung aller anderen Wasserstoffsäuren durch die Cyanwasserstoffsäure voraussehen und feststellen. Es wurde beobachtet :

1. *Silberchlorid.*



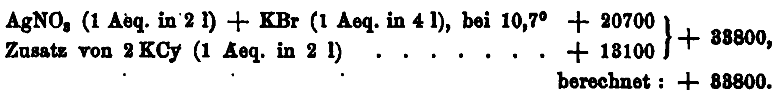
$AgNO_3$ (1 Aeq. in 8 l) + NaCl (1 Aeq. in 2 l), bei 10° + 15900 } + 34600,
Zusatz von 3 KCy (1 Aeq. in 2 l) . . . . + 18700 }
berechnet : + 34500.

und auch :



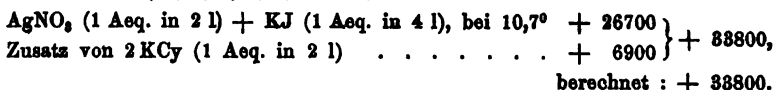
$AgNO_3$ (1 Aeq. in 2 l) + KCl (1 Aeq. in 4 l) + 2 KCy (1 Aeq. in 2 l),
bei 10° + 33600,
berechnet : + 33800.

2. *Silberbromid.*



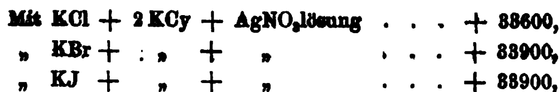
$AgNO_3$ (1 Aeq. in 2 l) + KBr (1 Aeq. in 4 l), bei 10,7° + 20700 } + 33800,
Zusatz von 2 KCy (1 Aeq. in 2 l) . . . . + 13100 }
berechnet : + 33800.

3. *Silberjodid.*



$AgNO_3$ (1 Aeq. in 2 l) + KJ (1 Aeq. in 4 l), bei 10,7° + 26700 } + 33800,
Zusatz von 2 KCy (1 Aeq. in 2 l) . . . . + 6900 }
berechnet : + 33800.

Man erlangt ein schnelleres und klares Resultat durch vorheriges Mischen des Kaliumcyanids mit Chlorid, Bromid oder Jodid und Uebergiefsen mit Silbernitrat unter unaufhörlichem Umrühren. Auf diese Weise wurde gefunden :



Mit KCl + 2 KCy + $AgNO_3$lösung . . . + 33600,
„ KBr + „ + „ . . . + 33900,
„ KJ + „ + „ . . . + 33900,

während für die drei Fälle die Rechnung + 33800 ergiebt. Aus weiteren Versuchen Berthelot's bezüglich des Verhaltens

der Chloride, Bromide und Jodide gegen einander ergiebt sich die leichte und vorwiegende Verdrängung der mit Silberoxyd verbundenen Chlorwasserstoffsäure durch Bromwasserstoff und durch Jodwasserstoff, seien diese frei oder mit Alkalien verbunden, in Gemäſsheit des thermischen Ueberwiegens der letzteren Säuren; und ebenso die Verdrängung der Bromwasserstoffsäure durch Jodwasserstoffsäure. Diese Verdrängungen würden ausschlieſslich sein, wenn weder saure noch Doppelsalze bestehen würden. Mit den Alkali-Chloriden, -Bromiden und -Jodiden geben die Silberhaloïdsalze Reactionen, welche denjenigen mit Cyanid dem Grundvorgang nach gleich sind, d. h. es bilden sich ebenfalls Doppelsalze, welche gewisse Umkehrungen der Reactionen Platz greifen lassen bis zu einer durch die Dissociation dieser Doppelsalze markirten Grenze, die mit dem Betrag der Wassermenge fortschreitet. Es zeigen also in dieser Hinsicht die Silbersalze ein entsprechendes Verhalten wie die untersuchten Quecksilbersalze (1).

Berthelot (2) hat die *rückläufige Verdrängung der Halogene* unter einander und die dieselbe bedingenden *secundären Verbindungen* untersucht. Nach Seinen Beobachtungen wird das *Chlor durch das Brom* aus dem *Kaliumchlorid* nur in sehr geringer Menge verdrängt, selbst bei einem groſsen Ueberschuſs von Brom; die Verdrängung tritt schon deutlicher beim *Baryumchlorid* hervor und noch viel mehr beim *Silberchlorid*. Diese theilweise Verdrängung hat ihren Grund in der Bildung secundärer Verbindungen, wie des *Chlorbroms* und der *Perbromide*.

1. *Chlorbrom.*

Br (Gas) + Cl (Gas) = BrCl (flüssig) . . . . + 4600 cal,

wonach :



AgCl + Br_2 (Gas) = AgBr + BrCl . . . — 1500 + 4600 = + 3100.

Uebrigens ist diese Zersetzung begrenzt durch die Dissociation des Chlorbroms und geregelt in der Berührung des festen Körpers

(1) JB. f. 1882, 129 bis 132. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 348 bis 351; Compt. rend. 1882, **94**, 1619; Bull. soc. chim. [2] **39**, 58.

mit der Flüssigkeit. In der Wärme und vielleicht selbst in der Kälte kommt die Bildung von Silberchlorobromid mit ins Spiel.

2. *Perbromide des Kaliums und des Baryums.*

$KBr + Br_2$ (Gas) $= KBr_3$ ... feste Salze : $+10900$; gelöste Salze : $+11500$;
$BaBr_2 + 2 Br_2$ (Gas) $= BaBr_6$ . . . gelöste Salze in 60 H_2O : $+20800$.

Da in dem vorhergehenden Falle die Werthe für die beiden Zustände sehr nahe liegen, so darf auch dem letzten Werth annähernde Giltigkeit auch für den festen Zustand beigemessen werden. Hiernach hat man :

$KCl + 2 Br_2 = KBr_3 + BrCl$ ... $-4600 + 4600 + 10900 = +10900$,
$BaCl_2 + 4 Br_2 = BaBr_6 + 2 BrCl$ ... $-13600 + 9200 + 20800 = +16400$.

Die Reactionen bleiben begrenzt wegen der Dissociation der Perbromide und des Bromchlorids. Aber es giebt auch noch eine dritte secundäre Verbindung unter Wärmeentbindung.

3. *Chlorobromide.*

$BaCl_2 + BaBr_2 = BaCl_2, BaBr_2$ . . . $+3000$, in der Kälte.

Diese Verbindung scheint sich in der Kälte nicht zu dissociiren; ihre Bildung auf Kosten eines Ueberschusses von nicht zersetztem Chlorid trägt neben derjenigen der dissociirten Körper, des Chlorbroms und des Baryumperbromids, mit bei zur Vermehrung der Erzeugung einer gewissen Menge von Baryumbromid.

Aehnliche Erscheinungen wie die vorbesprochenen werden häufig von den Analytikern bemerkt, nämlich die Verschiedenheit zwischen der Raschheit des Angriffs der ersten Portionen und der Langsamkeit des Angriffs der letzten. Diese Verschiedenheit beruht nach Berthelot auf der Bildung gewisser *Doppelsalze* und secundärer Verbindungen, deren *Bildungswärme* die Wärmeentwickelung bei der directen Zersetzung der einfachen Salze überragt. Auf diese Weise kann man sich Rechenschaft geben von den *Massenwirkungen*, deren ansehnliche Rolle in der Chemie so häufig bemerkt wird : dieselben entspringen einem Zusammenspiel des Grundsatzes der gröſsten Arbeit und der Dissociation, so daſs die umgekehrten Reactionen und die

Gleichgewichtszustände unentwegt den Regeln der Thermochemie unterworfen bleiben.

G. André (1) hat die *Bildungswärme* einiger *Oxychloride und Oxybromide des Blei's* bestimmt, welche durch Fällung von Bleichlorid- oder Bleibromidlösungen mit Kali in den durch die Formeln gegebenen Aequivalentverhältnissen erhalten, durch Decantation gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und analysirt worden waren. Die Oxychloride wurden in dem Calorimeter mit Chlorwasserstoffsäure (0,5 Aeq. in 1 Liter) behandelt, welche vorher mit Bleichlorid gesättigt worden war, so dafs sich alles Oxychlorid in gefälltes Bleichlorid verwandelte und sonach der Lösungswärme des Bleichlorids in Chlorwasserstoffsäure nicht Rechnung getragen werden mufste. In entsprechender Weise wurden die Oxybromide behandelt. Uebrigens ist die *Löslichkeit des Bleichlorids* in Chlorwasserstoffsäure (0,5 Aeq. in 1 Liter) nur gering: sie beträgt 0,880 g in 1 Liter bei 11° gegen 8 g in reinem Wasser. Die *Löslichkeit des Bleibromids* in Bromwasserstoffsäure (0,5 Aeq in 1 Liter) beträgt 1,25 g in 1 Liter bei 11° gegen ungefähr 5 g in reinem Wasser. Gegen 10° wurden mit den *Oxychloriden* folgende Wärmeentwicklungen erhalten :

$PbCl_2$, PbO (fest)	+ 2 HCl	(0,5 Aeq. in 1 l gesättigt mit $PbCl_2$)	. . .	+18080,
$PbCl_2$, 2 PbO „	+ 4 HCl	„	. . .	+39960,
$PbCl_2$, 3 PbO „	+ 6 HCl	„	. . .	+63200;
PbO „	+ 2 HCl	„	. . .	+24600.

Hiernach ergeben sich die Bildungswärmen :

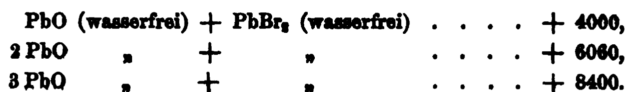
PbO (wasserfrei)	+	$PbCl_2$ (wasserfrei)	. . . .	+ 6520,
2 PbO „	+	„	. . . .	+ 9240,
3 PbO „	+	„	. . . .	+10600.

Gleicherweise wurden mit den *Oxybromiden* gegen 10° folgende Wärmeentwicklungen erhalten :

$PbBr_2$, PbO (fest)	+ 2 HBr	(0,5 Aeq. in 1 l gesättigt mit $PbBr_2$)	. . .	+24000,
$PbBr_2$, 2 PbO „	+ 4 HBr	„	. . .	+49940,
$PbBr_2$, 3 PbO „	+ 6 HBr	„	. . .	+75600;
PbO „	+ 2 HBr	„	. . .	+28000.

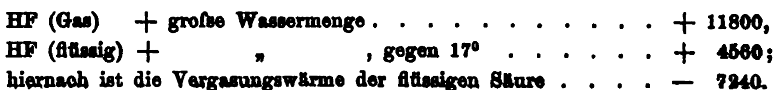
(1) Compt. rend. 97, 1302 bis 1303.

Hiernach ergeben sich die Bildungswärmen :



PbO (wasserfrei)	+	$PbBr_2$ (wasserfrei)	. . . .	+ 4000,
2 PbO "	+	"	. . . .	+ 6060,
3 PbO "	+	"	. . . .	+ 8400.

G u n t z (1) hat die *Lösungswärme* des gasförmigen und des flüssigen *Fluorwasserstoffs* in Wasser und die *Verdünnungswärme* verschieden concentrirter wässeriger Lösungen gemessen :

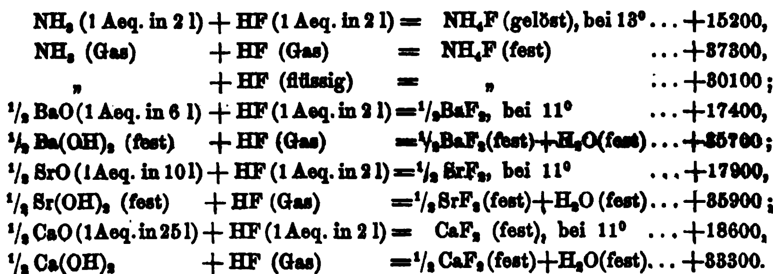


HF (Gas) + große Wassermenge . . . . + 11800,
HF (flüssig) + " , gegen 17° . . . . + 4560;
hiernach ist die Vergasungswärme der flüssigen Säure . . . . . — 7240.

Zusammensetzung der Flüssigkeit ursprünglich	schliefslich	Wärmeentwickelung
HF wasserfrei	HF . 400 H_2O	+ 4560
HF . 0,50 H_2O	"	+ 2050
" 1,67 "	"	+ 720
" 2,25 "	"	+ 450
" 6,51 "	"	+ 100
" 12,03 "	"	fast Null.

Die Lösungswärme und die Verdünnungswärme der Fluorwasserstoffsäure sind sonach bemerkenswerth geringer als diejenigen der anderen Wasserstoffsäuren.

D e r s e l b e (2) hat die folgenden Neutralisationswärmen der *Fluorwasserstoffsäure* gemessen und die weiteren Bildungswärmen von Fluoriden aus bekannten Warmeentwickelungen abgeleitet :



NH_3 (1 Aeq. in 2 l) + HF (1 Aeq. in 2 l) = NH_4F (gelöst), bei 13° . . . + 15200,
NH_3 (Gas) + HF (Gas) = NH_4F (fest) . . . + 37300,
" + HF (flüssig) = " . . . + 30100;
$^1/_2$ BaO (1 Aeq. in 6 l) + HF (1 Aeq. in 2 l) = $^1/_2 BaF_2$, bei 11° . . . + 17400,
$^1/_2$ $Ba(OH)_2$ (fest) + HF (Gas) = $^1/_2 BaF_2$ (fest) + H_2O (fest) . . . + 35700;
$^1/_2$ SrO (1 Aeq. in 10 l) + HF (1 Aeq. in 2 l) = $^1/_2 SrF_2$, bei 11° . . . + 17900,
$^1/_2$ $Sr(OH)_2$ (fest) + HF (Gas) = $^1/_2 SrF_2$ (fest) + H_2O (fest) . . . + 35900;
$^1/_2$ CaO (1 Aeq. in 25 l) + HF (1 Aeq. in 2 l) = CaF_2 (fest), bei 11° . . . + 18600,
$^1/_2$ $Ca(OH)_2$ + HF (Gas) = $^1/_2 CaF_2$ (fest) + H_2O (fest) . . . + 33300.

(1) Compt. rend. **96**, 1659 bis 1661. — (2) Compt. rend. **97**, 1483 bis 1486.

Derselbe (1) giebt die Bildungswärmen der bekannten *Kaliumfluoride* KF; KF, $2H_2O$; KF, HF :

KOH (fest) + HF (flüssig)	=	KF (fest) + H_2O (fest)	+ 30980,
„ + HF (Gas)	=	„ + „	+ 38220;
KF (fest) + $2H_2O$ (flüssig)	=	KF, $2H_2O$ (fest) . . .	+ 4630,
KOH (fest) + HF (flüssig) + H_2O (fest)	=	„ . . .	+ 34170,
„ + HF (Gas) + „	=	„ . . .	+ 41410;
KF (fest) + HF (Gas)	=	KF, HF (fest) . . .	+ 21040,
„ + HF (flüssig)	=	„ . . .	+ 13800;
KOH (fest) + 2 HF (Gas)	=	KF, HF (fest) + H_2O (fest)	+ 53130,
„ + 2 HF (flüssig)	=	„ + „	+ 38650.

Behufs Ermittelung dieser Werthe wurde die *Lösungswärme* des wasserfreien Kaliumfluorids in $400H_2O$ gemessen zu + 3600 cal in Uebereinstimmung mit Favre, diejenige des krystallisirten Salzes KF . $2H_2O$, welches sehr rasch zwischen Papier getrocknet worden war, zu — 1030; die *Neutralisationswärme* der wässerigen Fluorwasserstoffsäure durch verdünnte Kalilösung wurde in Uebereinstimmung mit Thomsen gefunden zu + 12120 cal.

Derselbe (2) gibt bezüglich der *Natriumfluoride* folgende Werthe :

NaF (fest) + $200H_2O$	=	NaF (gelöst) . . .	— 600 cal bei 12°;
NaFHF + $200H_2O$	=	NaFHF (gelöst) . .	— 6200 cal bei 12°.

Mit Hilfe dieser Zahlen und der von Thomsen gegebenen Werthe :

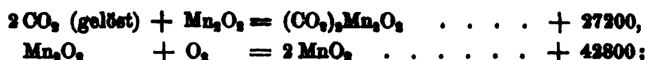
$^1/_2Na_2O$ (1 Aeq in 2 l) + HF (1 Aeq. in 2 l)	=	NaF (gelöst) .	+ 16300,
NaF (1 Aeq in 2 l) + HF (1 Aeq. in 2 l)	=	NaFHF (gelöst)	— 300,

berechnen sich die nachstehenden *Bildungswärmen* :

NaOH (fest) + HF (Gas)	=	NaF (fest) + H_2O (fest) . . .	+ 32900,
NaF (fest) + HF (Gas)	=	NaFHF (fest)	+ 17100.

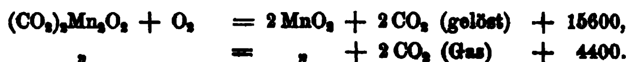
Berthelot (3) hat die natürliche Bildung des *Mangansuperoxyds* und einige Reactionen von *Superoxyden* thermisch erläutert :

(1) Compt. rend. **87**, 256 bis 258; Bull. soc. chim. [2] **40**, 265. — (2) Compt. rend. **87**, 1568. — (3) Compt. rend. **88**, 88 bis 90; Ann. chim. phys. [5] **30**, 543 bis 546.



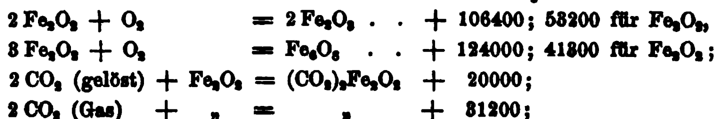
$$2\,CO_2\ (\text{gelöst}) + Mn_2O_3 = (CO_2)_2Mn_2O_3\ \ldots\ldots + 27200,$$
$$Mn_2O_3 + O_2 = 2\,MnO_2\ \ldots\ldots\ldots + 42800;$$

demnach :



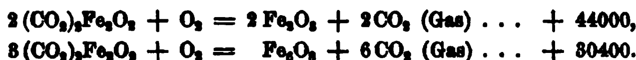
$$(CO_2)_2Mn_2O_3 + O_2 = 2\,MnO_2 + 2\,CO_2\ (\text{gelöst}) + 15600,$$
$$\text{„} = \text{„} + 2\,CO_2\ (\text{Gas}) + 4400.$$

Ingleichen wird bei der Zersetzung des *Ferrocarbonats* durch Sauerstoff unter Bildung eines Superoxyds, sei es des magnetischen oder eines anderen intermediären Oxyds Wärme frei :



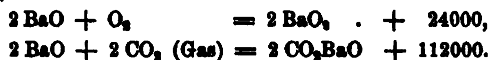
$$2\,Fe_2O_2 + O_2 = 2\,Fe_2O_3\ \ldots + 106400;\ 53200\ \text{für}\ Fe_2O_3,$$
$$3\,Fe_2O_2 + O_2 = Fe_6O_8\ \ldots + 124000;\ 41300\ \text{für}\ Fe_2O_3;$$
$$2\,CO_2\ (\text{gelöst}) + Fe_2O_2 = (CO_2)_2Fe_2O_2 + 20000;$$
$$2\,CO_2\ (\text{Gas}) + \text{„} = \text{„} + 31200;$$

demnach :



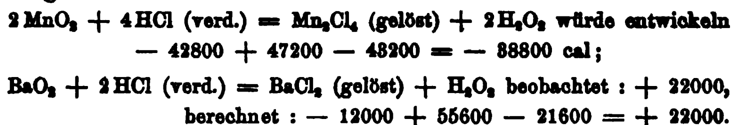
$$2\,(CO_2)_2Fe_2O_2 + O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 2\,CO_2\ (\text{Gas})\ \ldots + 44000,$$
$$3\,(CO_2)_2Fe_2O_2 + O_2 = Fe_6O_8 + 6\,CO_2\ (\text{Gas})\ \ldots + 30400.$$

Dagegen kann Sauerstoff nicht das Kohlendioxyd im Baryumcarbonat ersetzen, wiewohl die Formeln den vorhergehenden entsprechen, denn :



$$2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2\ . + 24000,$$
$$2\,BaO + 2\,CO_2\ (\text{Gas}) = 2\,CO_2BaO + 112000.$$

Der Gegensatz zwischen den Dioxyden des Baryums und des Mangans findet sich auch noch in anderer Hinsicht und erklärt sich gleicher Weise :



$$2\,MnO_2 + 4\,HCl\ (\text{verd.}) = Mn_2Cl_4\ (\text{gelöst}) + 2\,H_2O_2\ \text{würde entwickeln}$$
$$- 42800 + 47200 - 43200 = - 38800\ \text{cal};$$
$$BaO_2 + 2\,HCl\ (\text{verd.}) = BaCl_2\ (\text{gelöst}) + H_2O_2\ \text{beobachtet} : + 22000,$$
$$\text{berechnet} : - 12000 + 55600 - 21600 = + 22000.$$

Berthelot (1) hat die *Chromate* und die *Chromsäure* thermisch untersucht. Die *Lösung* des *Kaliumdichromats*, des *Ammoniumdichromats*, der *Chlorochromsäure* ist mit folgenden Wärmeentwickelungen verknüpft :

$$K_2Cr_2O_7 + 40\,\text{fache Wassermenge, bei}\ 11{,}6^{\circ}\ \ldots - 17020;$$

bei etwas verschiedenen Temperaturen fanden Graham —17080, Thomsen —17020, Morges —17060.

(1) Compt. rend. **96**, 399 bis 405, 536 bis 542; Bull. soc. chim. [2] **40**, 405 bis 413.

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ + 40fache Wärmemenge, bei 18° — 12440.

Ferner ist früher bestimmt worden :

K_2CrO_4 + Wasser — 5100 (Graham); — 5260 (Morges);
CrO_3 + Wasser — 2200 (Graham).

Die letzte Zahl zeigt die schwache Affinität der Chromsäure für Wasser und warum diese Säure nicht bestimmte beständige Hydrate bildet.

$Cr_2O_4Cl_4$ + 100fache Wassermenge, bei 8° . . . . + 33340,

wonach :

CrO_2Cl_2 + O = CrO_3 + Cl_2, bei Abwesenheit von Wasser + 21800.

Für die *Neutralisation* der Chromsäure werden folgende Werthe aufgeführt :

CrO_3 (verd.) + Na_2O (verd.), bei 18° . . + 24800 (Thomsen);
$K_2Cr_2O_7$ (in 12 l) + K_2O (in 4 l), bei 12° . . + 23200;

wonach :

2 CrO_3 (verd.) + K_2O (verd.), bei 12° . . + 26800.
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (in 8 l) + 2 NH_3 (1 Aeq. in 2 l), bei 12° + 20400.

Aus der Verdrängungswärme des Ammoniaks durch Kali aus dem Chromat (+ 6400) und aus dem Dichromat (+ 26480) folgt :

2 CrO_3 (verd.) + 2 NH_3 (verd.), bei 12° . + 24000,
CrO_3 (verd.) + „ „ . . . + 22200.

Für den festen Zustand :

CrO_3 (fest) + K_2O (fest) = K_2CrO_4 . + 95600,
2 CrO_3 (fest) + „ = $K_2Cr_2O_7$. + 106800.

Die *Einwirkung von Säuren auf die Chromate* ergab :

$K_2Cr_2O_4$ (1 Aeq in 2 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l), bei 11° + 2400,
$K_2Cr_2O_7$ (in 8 l) + 2 KCl (1 Aeq. in 2 l) . . + 0,
$K_2Cr_2O_7$ (in 8 l) + 2 HCl (1 Aeq. in 2 l) . . — 200;

hiernach werden zwei Aequivalente neutralen Chromats durch ein Aequivalent Chlorwasserstoff in Dichromat und Chlorid umgewandelt, indem Dichromat und Chlorwasserstoff nur sehr schwach auf einander einwirken. Die Salpetersäure verhält sich wie die Chlorwasserstoffsäure.

K_2CrO_4 (1 Aeq. in 2 l) + 6 H_2SO_4 (1 Aeq. in 2 l), bei 11° + 760;

diese Zahl entspricht einer sehr vorgeschrittenen, wenn nicht völligen Verdrängung unter Bildung von Disulfat, welche verlangen würde + 28000 — 26800 = + 1200.

K_2CrO_4 (1 Aeq. in 2 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l), bei 11° + 1600;

hiernach verwandelt ein Aequivalent Essigsäure zwei Aequivalente Chromat in Dichromat (+ 26800 — 25200 = 1600), welches letztere durch einen Ueberschufs von Essigsäure nahezu unangegriffen bleibt.

$K_2Cr_2O_7$ (gelöst) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l), bei 11° — 20.

K_2CrO_4 (1 Aeq. in 2 l) + CO_2 (44 g in 22 l), bei 9° . . — 400;

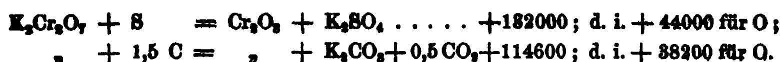
hiernach findet eine theilweise Verdrängung unter Bildung von Dichromat und Dicarbonat statt (24400 — 25200 = — 800), wie auch die längst bekannte Farbenänderung anzeigt.

Weitere *Bildungswärmen* :

Chromsäure :	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 = 2 CrO_3 (kryst.)	+ 6200;
Kalium-chromat :	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + 2 K_2O (verd.) = 2 K_2CrO_4 (verd.), bei 8°	+ 61400,
	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + 2 K_2O (verd.) = 2 K_2CrO_4 (fest)	+ 71800,
	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + 2 K_2O (fest.) = 2 K_2CrO_4 (fest)	+ 101800;
Kaliumdi-chromat :	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + K_2O (verd.) = $K_2Cr_2O_7$ (verd.), bei 8°	+ 37800,
	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + K_2O (verd.) = $K_2Cr_2O_7$ (fest)	+ 54800,
	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + K_2O (fest) = $K_2Cr_2O_7$ (fest)	+ 113000;
Ammonium-dichromat :	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + 2 NH_3 (verd.) + H_2O (flüssig) = $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (verd.), bei 12°	+ 34600
	Cr_2O_3 (gefällt) + O_3 + 2 NH_3 (verd.) + H_2O (flüssig) = $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (kryst.)	+ 47000.

Wenn nun eine Oxydation für jedes zur Wirkung kommende Sauerstoffatom (O = 16 g) A cal entwickelt, so entwickeln sich bei gleichen Producten : 1) mittels *gelöster Chromsäure* unter Bildung von gefälltem Chromoxyd = A — 3600; 2) mittels *krystallisirter Chromsäure* = A — 2200; 3) mittels *gelösten Kaliumdichromats* unter Abgabe von O_3 und Freiwerden von verdünntem K_2O = A — 12600; 4) mittels *gelösten Kalium-*

dichromats unter Abgabe von O_3 und Bildung von Kaliumsulfat und Chromsulfat bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure = A + 14200, unter Bildung von Kaliumchlorid und Chromchlorid = A + 10200 indem der Ueberschufs über freien Sauerstoff der Vereinigung der Säure und des Chromoxyds entstammt; 5) mittels *krystallisirten Dichromats* unter Abgabe von O_3 und Oxydation von Kohlenstoff und von Schwefel bei Bildung von Chromoxyd und eines Kaliumsalzes, wie Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat, ist der den letzteren festen Salzen eigenen Bildungswärme Rechnung zu tragen:

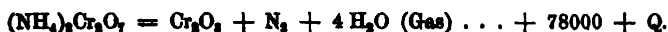


$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$ ..... + 182000; d. i. + 44000 für O;

„ + 1,5 C = „ + K_2CO_3 + 0,5 CO_2 + 114600; d. i. + 38200 für O.

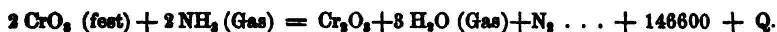
Die wirklichen Werthe würden einen Zuwachs erhalten durch die Wärmeentwickelung Q bei der Umwandlung des gefällten Chromoxyds in wasserfreies Chromoxyd.

Die *explosive Zersetzung des Ammoniumdichromats* ergibt:



$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O$ (Gas) ... + 78000 + Q.

Nach den bekannten specifischen Wärmen der Producte würde diese Wärmemenge eine Temperatur von nahe $1150^0 + \frac{Q}{34}$ erzeugen, wodurch sich der explosive Character der Umsetzung und das Erglühen erklärt bei der inneren Verbrennung zwischen Ammoniak und Chromsäure, welche beiden Körper bei Abwesenheit von Wasser fast die doppelte Wärmeentbindung liefern würden:



$2\,CrO_3$ (fest) + $2\,NH_3$ (Gas) = $Cr_2O_3 + 3\,H_2O$ (Gas) + N_2 ... + 146600 + Q.

Berthelot und Ogier (1) haben die *untersalpetrigsauren Salze* (2) thermisch untersucht. Dieselben finden die Bildungswärme des *untersalpetrigsauren Silbers* zu: $2\,N_2 + 5\,O + 4\,Ag = Ag_4N_4O_5$ ... — 32600 cal; der *untersalpetrigen Säure* selbst zu: $2\,N_2 + 3\,O$ + Wasser = N_4O_3 (verd.) ....

(1) Compt. rend. 96, 84 bis 88; Bull. soc. chim. [2] 40, 401. —
(2) Dieser JB. unter unorg. Chemie.

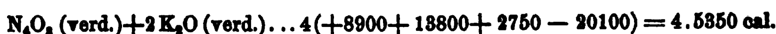
— 77200 cal. Die Umwandlungswärme der Säure in Salpetersäure durch Oxydation (vermittelst Brom) beträgt : N_4O_3 (verd.) + O_7 + $2 H_2O = 2 (N_2O_5H_2O)$ (verd.) . . . + 134400 cal; diejenige der salpetrigen Säure beträgt : N_2O_3 (verd.) + O_2 + $H_2O = N_2O_5H_2O$ (verd.) . . . + 37000 cal. Die entsprechende Umwandlung der festen Silbersalze und der gelösten Kaliumsalze würde entwickeln :

Silber-Hyponitrit	in Nitrit	+ 20800	für je ein gebundenes O,
Silber-Nitrit	„ Nitrat	+ 17200	„ „ „ „ O;
Kalium-Hyponitrit	„ Nitrit	+ 27200	„ „ „ „ O,
Kalium-Nitrit	„ Nitrat	+ 21600	„ „ „ „ O.

Die *Neutralisationswärme* wurde durch folgende Beobachtung ermittelt :


$N_4O_3Ag_4$ + 4 KCl (verd.), gegen 14° . . . + 11000 cal;

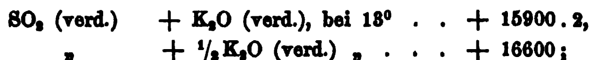
wonach :


N_4O_3 (verd.) + $2 K_2O$ (verd.) . . . 4 (+ 8900 + 13800 + 2750 — 20100) = 4 . 5350 cal.

Berthelot (1) hat die *Sulfite* und die *Metasulfite* des *Kaliums* thermisch untersucht. Zunächst wurde die *Lösungswärme des Schwefeldioxyds* in einem von der Luft abgeschlossenen Calorimeter-Kölbchen gemessen :


SO_2 + 5 Liter Wasser, gegen 12° . . . . + 8840 cal;

dieser Werth ist höher als die von Thomsen (2) für 18° gegebene Zahl + 7700. Die *Neutralisationswärme der schwefligen Säure* wurde gefunden zu :


SO_2 (verd.) + K_2O (verd.), bei 18° . . + 15900 . 2,
„ + $^1/_2 K_2O$ (verd.) „ . . . . + 16600;

wonach :


$KHSO_3$ (verd.) + $^1/_2 K_2O$ (verd.) . . . . + 15200.

Der Zusatz von überschüssigem Kali zum neutralen Sulfit entwickelt nur die geringe Wärmemenge von 660 cal für $K_2O + K_2SO_3$ gegen 12°. Eine vor mehreren Jahren dargestellte Säure

(1) Compt. rend. **96**, 142 bis 146; 208 bis 213; Bull. soc. chim. [2] **40**, 415 bis 420. — (2) JB. f. 1873, 69.

gab keine merklich anderen Werthe als frisch bereitete, doch übte dieselbe auf Silbersalze die von Stas (1) angegebenen reducirenden Wirkungen aus. — Von dem *neutralen Kaliumsulfit* wurde mit einiger Schwierigkeit das Hydrat $K_2SO_3 . H_2O$ dargestellt und es ergaben sich folgende *Lösungswärmen* :


K_2SO_3 + 40 Thle. Wasser, bei 12° . . . + 1440,


$K_2SO_3 . H_2O$ + 25 „ „ „ . . . + 1100;

und hiernach die *Hydratationswärme* :


K_2SO_3 (fest) + H_2O (flüssig) = $K_2SO_3 . H_2O$ . . . + 340.

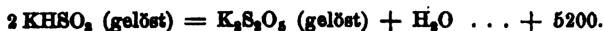
Die *Bildungswärme* des neutralen Kaliumsulfits berechnet sich zu :


$K_2 + S + O_3 = K_2SO_3$ . . . + 272600

und


K_2O (wasserfrei) + SO_2 (Gas) = K_2SO_3 . . . + 106200.

Das neutrale Kaliumsulfit wird theilweise durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt und umgekehrt zersetzt gelöste schweflige Säure theilweise das Kaliumchlorid. Beim Erhitzen des trocknen Kaliumsulfits gegen Dunkelrothgluth in einer Stickstoffatmosphäre fand nach einiger Zeit völlige Zersetzung statt genau nach der Gleichung $4 K_2SO_3 = 3 K_2SO_4 + K_2S$; dieselbe beginnt noch nicht bei 450°. — Gelöstes *Kaliumdisulfit* verwandelt sich durch Erhitzen auf 100° und auch beim Aufbewahren in *Kaliummetasulfit* $K_2S_2O_5$, welches man (2) darstellt durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat mit Schwefeldioxyd, in der Wärme und selbst in der Kälte, und Trocknen des auskrystallisirenden Salzes bei 120°. Diese langsame Umwandlung der Kaliumdisulfitlösung läfst sich nachweisen durch die geringere Wärmeentwickelung beim Sättigen mit Kali. Denn es giebt das gelöste Kaliummetasulfit bei der Einwirkung von Kali + 25200 cal, die frisch bereitete Kaliumdisulfitlösung + 30400 cal. Daher hat man die Umwandlungswärme :


$2 KHSO_3$ (gelöst) = $K_2S_2O_5$ (gelöst) + H_2O . . . + 5200.

Die Entwässerung des saueren Sulfits ist demnach von einer Wärmeentbindung begleitet, woraus sich die vorwiegende Be-

(1) JB. f. 1867, 150. — (2) Nach Muspratt und Marignac.

ständigkeit des Metasulfits sowie die definitive Bildung desselben in den Lösungen erklärt. Hiernach ergiebt sich auch die Gesammtbildungswärme des gelösten Metasulfits aus Kali und schwefliger Säure :

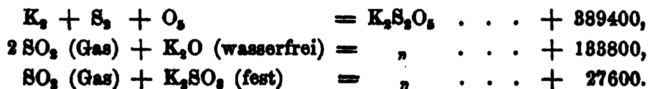


$2\,SO_2$ (in 8 l) + K_2O (in 4 l) = $K_2S_2O_5$ (verd.) . . . + 63600 — 25200 = + 38400,

welcher Werth alle bekannten Neutralisationswärmen übertrifft, weil er zwei auf einander folgende Wärmewirkungen in sich begreift. Berthelot hat durch besondere thermische Versuche die Verwandlung des Metasulfits durch Kali in neutrales Sulfit erwiesen. Ein wasserhaltiges *Kaliummetasulfit* erhielt Berthelot durch Sättigen einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung mit Schwefeldioxyd, entweder sofort oder durch Zusatz von Alkohol. Man hat die so entstehende krystallisirte Verbindung bislang für das normale Disulfit $KKSO_3$ gehalten. Dem widerspricht aber der geringere Wassergehalt des erhaltenen Salzes als vorstehende Formel verlangt und aufserdem der Umstand, dafs das Salz weit davon entfernt ist beim Erwärmen den Säureüberschufs zu verlieren wie das Kaliumdicarbonat, sondern bei 120° nur sein Wasser abgiebt und alles Schwefeldioxyd behält. Auch die *Lösungswärmen* des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes sind gleich, wie wenn das Wasser einfach anhafte durch Capillarität und nicht gebunden sei :

$K_2S_2O_5$ (wasserfrei)	+ 40 Thle. Wasser,	bei 10° . . .	— 11380,
„		, bei 13° . . .	— 11240,
$K_2S_2O_5 \cdot {}^1/_3H_2O$	+ Wasser	, bei 13° . . .	— 11360,
$K_2S_2O_5 \cdot {}^1/_3H_2O$	+ Wasser	, bei 10° . . .	— 11040.

Das frisch gelöste Metasulfit erfährt Constitutionsänderungen, welche sich durch eine merkliche Steigung des Thermometers innerhalb einiger Minuten kund geben. Es berechnen sich folgende *Bildungswärmen des Kaliummetasulfits* :



$K_2 + S_2 + O_5$ = $K_2S_2O_5$ . . . + 389400,
$2\,SO_2$ (Gas) + K_2O (wasserfrei) = „ . . . + 183800,
SO_2 (Gas) + K_2SO_3 (fest) = „ . . . + 27600.

Das trockene Kaliummetasulfit verliert selbst bei 150° keine schweflige Säure, gegen Dunkelrothgluth zerfällt es ohne jedwede Rückbildung von neutralem Sulfit glatt und vollständig

gemäfs der Gleichung : $2 K_2S_2O_5 = 2 K_2SO_4 + SO_2 + S$. Das neutrale Sulfit würde seinerseits in Sulfat und Sulfid zerlegt werden (1). Schliefslich giebt Berthelot folgende Zusammenstellung der Kaliumsalze der bis jetzt bekannten Säuren des Schwefels und ihrer *Elementbildungswärmen* :

Disulfid :	K_2S_2 . . . + 106000		Sulfid : K_2S	. . . + 102200
. . . .	. . . .		. . . . . .	. . . . . .
Thiosulfat :	$K_2S_2O_3$ . . . + 267400		. . . . . .	. . . . . .
. . . .	. . . .		. . . . . .	. . . . . .
Metasulfit :	$K_2S_2O_5$ . . . + 369200		Sulfit : K_2SO_3	. . . + 272600
Dithionat :	$K_2S_2O_6$ . . . + 412400		. . . . . .	. . . . . .
Disulfat (Metasulfat) :	$K_2S_2O_7$ . . . + 478200		Sulfat : K_2SO_4	. . . + 342200
Persulfat :	$K_2S_2O_8$ . . . —		. . . . . .	. . . . . .

Die Bildungswärmen wachsen proportional der gebundenen Sauerstoffmenge.

E. Filhol und Senderens (2) berechnen, dafs die Einwirkung von *Schwefel auf die Oxyde* der Alkalimetalle nach der Gleichung $3 Na_2O + S_n = 2 Na_2S_{n-1} + Na_2S_2O_3$ bei gewöhnlicher Temperatur im festen Zustand unter Wärmeentbindung (+ 144000), in verdünnten Lösungen unter einer gerade Null betragenden Wärmeentwicklung vor sich gehen würde. Dieselben haben demgemäfs beobachtet, dafs in pulverförmigem Zustand Kali oder Natron mit überschüssigem Schwefel nach einigen Augenblicken eine Mischung von Polysulfid und Thiosulfat liefern und dafs die Einwirkung in gelöstem Zustand um so schwieriger wird, je mehr man sich durch Verdünnung von dem festen Zustand entfernt, in der Weise, dafs eine Lösung von 200 g Natron in 1 Liter in der Kälte nach 24 Stunden sich mit Schwefel völlig umgesetzt hat, während bei 40 g Natron in 1 Liter in der Kälte die Reaction sich erst nach 14 Tagen bemerkbar macht, bei 4 g in der Kälte nach Monaten nicht zu erkennen ist aber sich leicht bei 100° vollzieht, bei 0,4 g weder in der Wärme noch in der Kälte statthat.

(1) Dieser JB. S. 173. — (2) Compt. rend. 96, 839 bis 841.

De Forcrand (1) giebt bezüglich der drei *Natriumalkoholate* C_2H_5NaO; $C_2H_5NaO . 2 C_2H_6O$; $C_2H_5NaO . 3 C_2H_6O$ folgende *Lösungswärmen, Bildungswärmen* und *Verdünnungswärmen*:

C_2H_5NaO (fest) + Wasser . . . . +13470,
$C_2H_5NaO . 2 C_2H_6O$ + „ . . . . +10460,
$C_2H_5NaO . 3 C_2H_6O$ + „ . . . . +12340;
C_2H_6O (flüssig) + $^1/_2 Na_2O$ (fest) = C_2H_5NaO (fest) + $^1/_2 H_2O$ (fest) +17350,
C_2H_6O (flüssig) + NaOH (fest) = C_2H_5NaO (fest) + H_2O (fest) + 250;
C_2H_5NaO (fest) + 2 C_2H_6O (flüss.) = $C_2H_5NaO . 2 C_2H_6O$ (fest) . . + 8060,
C_2H_5NaO (fest) + 3 C_2H_6O (flüss.) = $C_2H_5NaO . 3 C_2H_6O$ (fest) . . + 8640,
$C_2H_5NaO, 2 C_2H_6O$ (fest) + C_2H_6O (flüss.) = $C_2H_5NaO . 3 C_2H_6O$ (fest) . + 580.

Ueberschüssiges Wasser zersetzt die Alkoholate wegen der Hydratationswärme der beiden Reactionsproducte :

$C_2H_6O_2$ (flüssig) + Na (fest) = C_2H_5NaO (fest) + H (Gas) . . . +32130,
[H_2O (flüssig) + „ = HNaO (fest) + „ . . . +33300].
11 C_2H_6O (flüssig) + „ = C_2H_5NaO (gel. in 10 C_2H_6O + H (Gas) +42680,
21 „ + „ = „ „ „ 20 „ + „ +44370,
41 „ + „ = „ „ „ 40 „ + „ +44690,
61 „ + „ = „ „ „ 60 „ + „ +44620.

Hiernach ergiebt sich auch die *Lösungswärme des wasserfreien Alkoholats* in einem grofsen Ueberschufs von *Alkohol* zu 44690 — 32130 = 12560 cal, welcher Werth sich wenig unterscheidet von der Lösungswärme des Natriumhydroxyds in überschüssigem Alkohol, nämlich + 12000 cal. Weiter ergaben sich folgende *Lösungswärmen* in *Alkohol*, welche zugleich die Verdünnungswärmen durch *Alkohol* ableiten lassen :

C_2H_5NaO (fest) + 5 C_2H_6O (flüssig) [gesättigte Lösung] . . . + 8400,
„ + 7 „ . . . . + 9260,
„ + 12 „ . . . . + 9580,
„ + 18 „ . . . . + 10610,
„ + 30 „ . . . . + 12250.

Eine Vergleichung der Wärmeentwicklungen ergiebt die nahezu äquivalente Rolle des Wassers und des Alkohols gegenüber dem Natrium und dem Natriumhydroxyd. Hieraus und aus der Dissociation der secundären Hydrate und Alkoholate erklären

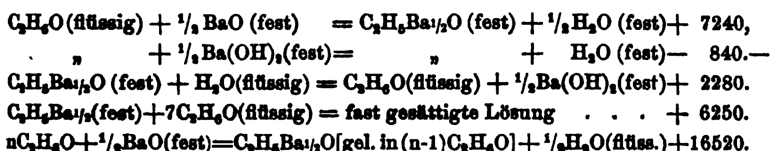
(1) Compt. rend. 97, 108 bis 111; Bull. soc. chim. [2] 40, 177.

sich die Gleichgewichtszustände in Flüssigkeiten, welche zugleich Alkohol, Wasser und Natron enthalten.

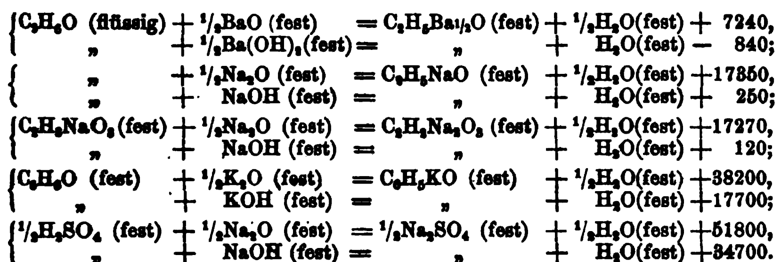
De Forcrand (1) giebt folgende *Lösungswärmen, Umsetzungswärmen* und *Bildungswärmen* des *Baryumalkoholats* :


$C_2H_5Ba_{1/2}O$ + überschüssiges Wasser, bei 20° . . . . + 9880.

Aus der Kenntnifs der Lösungswärme des Barythydrats und des Alkohols in Wasser leiten sich hiernach die beiden Werthe ab :


C_2H_6O (flüssig) + $^1/_2$ BaO (fest) = $C_2H_5Ba_{1/2}O$ (fest) + $^1/_2H_2O$ (fest) + 7240,
„ + $^1/_2Ba(OH)_2$(fest) = „ + H_2O (fest) — 840.—
$C_2H_5Ba_{1/2}O$ (fest) + H_2O(flüssig) = C_2H_6O(flüssig) + $^1/_2Ba(OH)_2$(fest) + 2280.
$C_2H_5Ba_{1/2}$(fest) + 7C_2H_6O(flüssig) = fast gesättigte Lösung . . . + 6250.
nC_2H_6O + $^1/_2$BaO(fest) = $C_2H_5Ba_{1/2}O$[gel. in (n-1)C_2H_6O] + $^1/_2H_2O$(flüss.) + 16520.

Hiernach giebt Forcrand noch die nachfolgende vergleichende Zusammenstellung mit den *Bildungswärmen* des *Natriumalkoholats*, des zweibasischen *Natriumglycolats*, des *Kaliumphenats* und der durch starke Säuren gebildeten Salze :


{ C_2H_6O (flüssig) + $^1/_2$BaO (fest) = $C_2H_5Ba_{1/2}O$ (fest) + $^1/_2H_2O$(fest) + 7240,
{ „ + $^1/_2Ba(OH)_2$(fest) = „ + H_2O(fest) — 840;
{ „ + $^1/_2Na_2O$ (fest) = C_2H_5NaO (fest) + $^1/_2H_2O$(fest) + 17350,
{ „ + NaOH (fest) = „ + H_2O(fest) + 250;
{ $C_2H_3NaO_3$ (fest) + $^1/_2Na_2O$ (fest) = $C_2H_2Na_2O_3$ (fest) + $^1/_2H_2O$(fest) + 17270,
{ „ + NaOH (fest) = „ + H_2O(fest) + 120;
{ C_6H_6O (fest) + $^1/_2K_2O$ (fest) = C_6H_5KO (fest) + $^1/_2H_2O$(fest) + 38200,
{ „ + KOH (fest) = „ + H_2O(fest) + 17700;
{ $^1/_2H_2SO_4$ (fest) + $^1/_2Na_2O$ (fest) = $^1/_2Na_2SO_4$ (fest) + $^1/_2H_2O$(fest) + 51800,
{ „ + NaOH (fest) = „ + H_2O(fest) + 34700.

Diese Tabelle gebe eine genaue Vorstellung von der relativen Beständigkeit der Verbindungen und ihrer Zersetzung durch Wasser oder durch Säuren, wobei man jedenfalls secundären Verbindungen noch Rechnung zu tragen habe, wie secundären Hydraten und Alkoholaten, sauren und basischen Salzen u. s. w.

De Forcrand (2) hat die Verdünnung von Lösungen der *Glycolsäure* und das Verhalten von Lösungen des *Natriumglycolats* und des *Ammoniumglycolats* gegen überschüssige Säure und gegen überschüssige Base thermisch untersucht :

(1) Compt. rend. **97**, 170 bis 172; Bull. soc. chim. [2] **40**, 180. — (2) Compt. rend. **96**, 710 bis 718; Bull. soc. chim. [2] **39**, 401.

1. *Verdünnung der Säure.*

Zusammensetzung der Flüssigkeiten : ursprünglich	schliefslich	Wärmeentwickelung
$C_2H_4O_3 . 5{,}5\ H_2O$	$C_2H_4O_3 . 110\ H_2O$	— 273,
„ 11 „	„	— 144,
„ 22 „	„	— 88,
„ 44 „	„	— 45,
„ 88 „	„	— 22.

Hiernach läfst sich mit früheren Daten die Wärmeentwickelung bei der Verbindung concentrirter Säure und Base berechnen, so für die Reaction :



$$C_2H_4O_3 . 5{,}5\ H_2O + NaOH . 5{,}5\ H_2O = C_2H_3NaO_3 . 12\ H_2O + 14330.$$

2. *Ueberschüssige Säure.*

$C_2H_3NaO_3$ (1 Aeq. in 4 l) + 2 $C_2H_4O_3$ (1 Aeq. in 2 l)	. .	+ 380,
„ 1 „	. .	+ 200,
„ 0,5 „	. .	+ 140,
„ 0,1 „	. .	+ 60,
$C_2H_3(NH_4)O_3$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 $C_2H_4O_3$ (1 Aeq. in 2 l)	. .	+ 210;



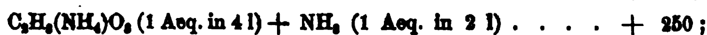
in concentrirten Flüssigkeiten :

$C_2H_3NaO_3 . 11\ H_2O + 0{,}5\ C_2H_4O_3 . 11\ H_2O$	+ 286,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf 200 H_2O	— 1107;
$C_2H_3NaO_3 . 11\ H_2O + 1\ C_2H_4O_3 . 11\ H_2O$	+ 464,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf 200 H_2O	— 1334;
$C_2H_3NaO_3 . 11\ H_2O + 2\ C_2H_4O_3 . 11\ H_2O$	+ 668,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf 200 H_2O	— 1538.

Nach diesen Werthen bilden sich selbst in sehr verdünnten Flüssigkeiten saure Glycolate.

3. *Ueberschüssige Base.*

$C_2H_3NaO_3$ (1 Aeq. in 4 l) + 1 Na_2O (1 Aeq. in 2 l)	. . .	+ 1010,
„ + 0,5 „	. . .	+ 780,
„ + 0,25 „	. . .	+ 560,
„ + 0,05 „	. . .	+ 380,
$C_2H_3(NH_4)O_3$ (1 Aeq. in 4 l) + NH_3 (1 Aeq. in 2 l)	. . . .	+ 250;



in concentrirten Flüssigkeiten :

$C_2H_3NaO_3 . 11\ H_2O + 0{,}5\ NaOH . 11\ H_2O$	+ 1054,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf 200 H_2O	— 1572;

$C_2H_3NaO_3 . 11\,H_2O + 1\,NaOH . 11\,H_2O$	+ 1370,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf $200\,H_2O$	— 2206;
$C_2H_3NaO_3 . 11\,H_2O + 2\,NaOH . 11\,H_2O$	+ 1697,
die Verdünnung dieser Flüssigkeit auf $200\,H_2O$	— 2736.

Nach diesen Werthen bilden sich Verbindungen in Folge der alkoholischen Function der Glycolsäure. — Sonach kann die Glycolsäure mit Basen drei Reihen von Verbindungen bilden: 1) neutrale Salze, welche bei Gegenwart von Wasser beständig sind; 2) saure Salze, welche durch viel Wasser zersetzt werden; 3) basische Salze, welche zugleich neutrale Salze und Alkoholate sind und durch Wasser zersetzt werden wie die sauren Salze.

De Forcrand (1) hat die *Glycolate* thermisch untersucht. Die Glycolsäure wurde nach dem Verfahren von Schulze (2) dargestellt durch Reduction der Oxalsäure durch Zinkstaub, welche in der Kälte schon vor sich geht. Die *Lösungswärme der Glycolsäure* ist:

$C_2H_4O_3 + 400\,H_2O$, zwischen 8 und 10°	— 2760.

Die *Neutralisationswärmen der Glycolsäure* wurden zwischen 8° und 10° gemessen:

$C_2H_4O_3$ (1 Aeq. in 2 l)	+ $^1/_2\,K_2O$ (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 13740,
„	+ $^1/_2\,Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 13600,
„	+ NH_3 (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 12230,
„	+ $^1/_2\,BaO$ (1 Aeq. in 6 l) . .	+ 13900,
„	+ $^1/_2\,SrO$ (1 Aeq. in 10 l) . .	+ 14000,
„	+ $^1/_2\,CaO$ (1 Aeq. in 25 l) . .	+ 13900.

Für die Salze der anderen Metalle wurden indirecte Bestimmungen ausgeführt, welche ergaben:

$C_2H_4O_3$ (gelöst)	+ $^1/_2\,PbO$ (fest)	+ 7550,
„	+ $^1/_2\,MgO$ (fest)	+ 13710,
„	+ $^1/_2\,CuO$ (fest)	+ 7610,
„	+ $^1/_2\,ZnO$ (fest)	+ 10400.

Die folgenden festen Glycolate wurden untersucht:

Kaliumglycolat krystallisirt in feinen strahligen Nadeln als $C_2H_3KO_3 . ^1/_2\,H_2O$ und wird bei 120° wasserfrei:

(1) Compt. rend. **96**, 582 bis 583; 649 bis 652; 1728 bis 1730; Bull. soc. chim. [2] **39**, 309. — (2) JB. f. 1862, 284.

Lösungswärme des Hydrats	. . . .	— 4660,
„ „ wasserfreien Salzes	. . . .	— 1640;
Bildungswärme des Hydrats aus festem Salz und flüssigem Wasser		+ 3020,
„ „ „ „ „ „ „ festem „		+ 2300,
„ „ wasserfreienSalzes aus $C_2H_4O_3$(fest)+KOH(fest)		+ 26520.

Natriumglycolat $C_2H_3NaO_3 . {}^1/_2 H_2O$:

Lösungswärme des wasserfreien Salzes	. . . .	— 2560,
„ „ Hydrats	. . . .	— 3520;
Bildungswärme des Hydrats aus festem Salz und flüssigem Wasser		+ 960,
„ „ „ „ „ „ „ festem „		+ 240,
„ „ wasserfreienSalzes aus$C_2H_4O_3$(fest)+NaOH(fest)		+ 24640.

Saures Natriumglycolat $C_2H_3NaO_3 . C_2H_4O_3$ krystallisirt beim Eindampfen einer Lösung von einem Molekül neutralem Glycolat und einem Molekül Säure in seidenartigen Nadeln :

Lösungswärme dieses sauren Salzes	. . . .	— 3020;
Bildungswärme in gelöstem Zustand	. . . .	+ 13800,
„ des festen Salzes aus 2 $C_2H_4O_3$ (fest) + NaOH (fest)		+ 27520.

Saures Ammoniumglycolat $C_2H_3(NH_4)O_3 . C_2H_4O_3$ entsteht beim Eindampfen einer genau durch Ammoniak neutralisirten Glycolsäurelösung :

Lösungswärme dieses sauren Salzes	. . . .	— 9660;
Bildungswärme in gelöstem Zustand	. . . .	+ 12480,
„ des festen sauren Salzes aus 2 $C_2H_4O_3$ und NH_3 (Gas)		+ 25390.

Neutrales Ammoniumglycolat setzt sich bei Sättigung einer sehr concentrirten Säurelösung durch einen Ammoniakstrom in der Kälte ab :

Lösungswärme	. . . .	— 3230;
Bildungswärme aus $C_2H_4O_3$ (fest) und NH_3 (Gas)	. . . . . .	+ 21510.

Baryumglycolat, monokline Prismen, wasserfrei :

Lösungswärme	. . . .	— 2540;
Bildungswärme aus $C_2H_4O_3$ (fest) und ${}^1/_2$ $Ba(OH)_2$ (fest)	. . .	+ 20220.

Calciumglycolat. Beim Trocknen an der Luft der in der Kälte aus concentrirten Lösungen sich absetzenden Krystalle erhält man das Hydrat mit ${}^5/_2 H_2O$, durch Fällen dieser Lösungen durch ein gleiches Volum Alkohol bei 90° das Hydrat mit ${}^3/_2 H_2O$; beide liefern bei 110° das wasserfreie Salz :

Lösungswärme des wasserfreien Salzes	−	810,
„ „ $C_2H_3Ca_{1/2}O_3 . {}^3/_2 H_2O$	−	3530,
„ „ $C_2H_3Ca_{1/2}O_3 . {}^5/_2 H_2O$	−	3900;
Bildungswärme „ $C_2H_3Ca_{1/2}O_3 . {}^3/_2 H_2O$ aus festem Salz und festem Wasser	+	550,
„ „ $C_2H_3Ca_{1/2}O_3 . {}^5/_2 H_2O$	−	510,
„ „ wasserfreien Salzes aus $C_2H_4O_3$ (fest) + $^1/_2 Ca(OH)_2$ (fest)	+	13490.

Magnesiumglycolat $C_2H_3Mg^{1/2}O_3 . H_2O$:

Lösungswärme des wasserfreien Salzes	+	2200,
„ „ Hydrats	−	760;
Bildungswärme des Hydrats aus flüssigem Wasser	+	2960,
„ „ „ „ festem „	+	1520,
„ „ wasserfreien Salzes aus $C_2H_4O_3$ (fest) und $^1/_2 MgO$ (fest)	+	9460.

Zinkglycolat enthält H_2O :

Lösungswärme des wasserfreien Salzes	+	330,
„ „ Hydrats	−	2030;
Bildungswärme des Hydrats aus flüssigem Wasser	+	2360,
„ „ „ „ festem „	+	920,
„ „ wasserfreien Salzes aus $C_2H_4O_3$ (fest) und $^1/_2 ZnO$	+	7990.

Kupferglycolat, wasserfrei :

Lösungswärme	−	810;
Bildungswärme aus $C_2H_4O_3$ (fest) und $^1/_2 CuO$	+	6370.

Bleiglycolat, wasserfrei :

Lösungswärme	−	2900;
Bildungswärme aus $C_2H_4O_3$ (fest) und $^1/_2 PbO$	+	8410.

Eine Vergleichung ergiebt, daſs sowohl für den gelösten wie für den festen Zustand die Bildungswärmen der Glycolate aus Säure und Base zwischen denjenigen der Acetate und der Oxalate liegen.

Zweibasisches Natriumglycolat, welches zugleich ein neutrales Salz und ein Alkoholat ist, scheidet sich nach Zusatz von 2 Aequivalenten concentrirter Natronlösung zu einer leicht übersättigten Lösung von neutralem Natriumglycolat beim Verdunsten im Vacuum in sehr zerflieſslichen Krystallen ab, welche bei Luftabschluſs durch poröse Porzellanplatten von der Mutterlauge

befreit werden und die Zusammensetzung $C_2H_2Na_2O_3 . 2 H_2O$ haben :

Lösungswärme von 1 Mol. in 6 l Wasser, bei 20° . . . . . . — 360;
1 Mol. dieser Lösung + $^1/_2 H_2SO_4$ (1 Aeq. in 2 l) . . . . . + 15170,
+ $^1/_2 H_2SO_4$ „ . . . . . . + 2190;
Bildungswärme : 2 NaOH (fest) + $C_2H_4O_3$ (fest) = $C_2H_2Na_2O_3 . 2 H_2O$ (fest) . . . . + 31420.

Das *wasserfreie* Dinatriumglycolat entsteht durch Trocknen bei 180° im Wasserstoffstrom :

Lösungswärme bei 20° . . . . + 9180;
Bildungswärme : 2 NaOH (fest) + $C_2H_4O_3$ (fest) = $C_2H_2Na_2O_3$ (fest) + 2 H_2O (fest) . . . . + 24760,
„ : $C_2H_3NaO_3$ (fest) + $^1/_2 Na_2O$ (fest) = $C_2H_2Na_2O_3$ (fest) + $^1/_2 H_2O$ (fest) . . . . + 17270,
„ : $C_2H_4O_3$ + Na_2O = $C_2H_2Na_2O_3$ + H_2O (fest) + 58920.

D. Tommasi (1) macht darauf aufmerksam, dafs die von De Forcrand (2) gemessenen *Bildungswärmen von Glycolaten* sich nach dem Gesetz der thermischen Substitutionsconstanten (3) voraussehen liefsen, dafs nur der für das Zinkglycolat experimentell bestimmte Werth von dem berechneten abweiche, und berechnet für noch nicht untersuchte Glycolate die theoretischen Bildundswärmen.

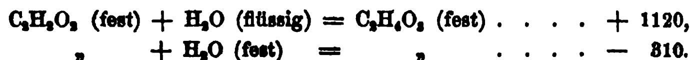
De Forcrand (4) weist dem gegenüber darauf hin, dafs die annähernde Vorausbestimmung der Vereinigungswärme von Säuren mit Basen schon durch Andrews (5) gegeben worden sei in der Gesetzmäfsigkeit, wonach der Unterschied der Neutralisationswärmen für zwei gegebene Basen oder Oxyde nahezu constant ist. Füge man zu der Neutralisationswärme noch die Oxydationswärme des Metalls, so erhalte man die Tabelle der Moduln von Favre und Silbermann (6), die ebenfalls über 30 Jahre zurückgehe und welche Tommasi jetzt reproducire. Durch diese vielfach nützlichen annähernden Berechnungen werde

(1) Compt. rend. **96**, 789 bis 790. — (2) Dieser JB. S. 179 ff. — (3) JB. f. 1882, 134. — (4) Compt. rend. **96**, 888 bis 889. — (5) Ann. chim. phys. 1842, [3] **4**, 324. — (6) JB. f. 1853, 18.

man aber der Nothwendigkeit der genauen experimentellen Bestimmung der einzelnen thermischen Werthe unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, der Concentration, des gelösten oder ungelösten Zustandes nicht überhoben. — D. Tommasi (1) antwortet dagegen.

D. Tommasi (2) berechnet ferner die Bildungswärmen löslicher *Magnesiumsalze*, *Kupfersalze*, *Kobalt-*, *Lithium-* und *Nickelsalze*.

De Forcrand (3) hat die Umwandlungswärme des *Glycolids* in Glycolsäure gefunden zu :



$C_2H_2O_2$ (fest) + H_2O (flüssig) = $C_2H_4O_3$ (fest) . . . . + 1120,
„ + H_2O (fest) = „ . . . . . — 810.

Das Glycolid war (4) durch Umsetzung des wasserfreien Natriummonochloracetats in Natriumchlorid und Glycolid durch Erwärmen bereitet und schmolz bei 220°. In kaltem Wasser löste es sich nur langsam und unvollständig, dagegen wurde es in Berührung mit einer äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge in wenigen Minuten in Natriumglycolat verwandelt, unter einer Wärmeentwickelung von + 11960 cal für 1 Molekül. Hiernach ergiebt sich die obige Umwandlungswärme aus der bekannten Neutralisationswärme der Glycolsäure durch Natron (+ 13600) und der Lösungswärme dieser Säure (— 2760).

E. Wiedemann (5) macht bezüglich der *Dissociationswärme des Wasserstoffmoleküls* und des elektrischen Leuchtens der Gase gegenüber der Bemerkung von Hasselberg (6) : „Die von Wiedemann für die zur Ueberführung des (sc. Banden-) Spectrums in das aus den drei charakteristischen Linien bestehende abzugebende Energiemenge gefundene Wärmemenge wird demnach nichts anderes sein, als das thermische Aequivalent der entsprechenden Dissociationsarbeit" darauf aufmerksam,

(1) Compt. rend. **96**, 1139. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 523, 684, 689; aus Mondes 1883, [3] **32**, 467 bis 468; 83 bis 84; [3] **4**, 432 bis 434; [4] **5**, 203 bis 204; 287 bis 288. — (3) Compt. rend. **96**, 1661 bis 1663. — (4) Nach Norton und Tscherniak, JB. f. 1878, 686. — (5) Ann. Phys. [2] **18**, 509 bis 510. — (6) Mem. Acad. St. Petersb. 1882, [7] **30**, 23.

dafs Er (1) selbst schon vollständig diesen Schlufs aus Seinen Versuchen gezogen habe. Derselbe bemerkt ferner, dafs Thomsen (2) als wahrscheinlich hinstelle, dafs die Stickstoffatome im Molekül sehr fest an einander gebunden seien, Er (3) aber auf ein derartiges Verhalten schon früher hingewiesen habe. E. Wiedemann hatte nämlich a. a. O. gesagt : „Dafür, dafs wir die Bandenspectren den vereinten, die Linienspectren aber den bei höheren Temperaturen isolirten Atomen zuschreiben, läfst sich anführen, dafs erstere bei Körpern, die chemischen Einwirkungen, also Zersetzungen schwieriger unterworfen sind, unter gleichen Umständen leichter eintreten als bei weniger stabilen Körpern. Von G. Wiedemann ist nachgewiesen worden, dafs durch eine elektrische Entladung, die der Ausgleichung gleicher Potentialdifferenzen entspricht, gleiche Wärmemengen erzeugt werden, wenn dieselbe durch verschiedene Gase geht, die in demselben Capillarrohr sich befinden und unter gleichem Drucke stehen. Besitzen dann diese Gase, wie z. B. Wasserstoff und Stickstoff, selbst bis zu den Temperaturen, bei denen sie durch die Entladungen erhitzt werden, gleiche specifische Wärme und treten keine Disgregationen ein, so müssen auch die erzielten Temperaturen gleich sein. Nichtsdestoweniger zeigt der Stickstoff, der chemisch stabiler ist, das Bandenspectrum, der Wasserstoff das Linienspectrum. Chlor, Brom, Jod, deren grofse Reactionsfähigkeit darauf hinweist, dafs ihre Moleküle leicht zerfallen, zeigen fast stets die Linienspectra.“

Isambert (4) hat die unten folgenden Dissociationsspannungen der Dämpfe von *Ammoniumcyanid* gemessen und auch bei überschüssigen Componenten die Drucke bestimmt :

(1) JB. f. 1880, 164. — (2) Thermochemische Untersuchungen **2**. — (3) In der im JB. f. 1878, 172 angeführten Abhandlung : Ann. Phys. [2] **5**, 511. — (4) Compt. rend. 1882, **94**, 959.

Temperatur	Spannung des NH_4HCy	Temperatur	Spannung des NH_4HCy
7,4°	176,7	12,0°	246,2
9,2	196,0	14,3	265,5
9,3	200,0	14,4	266,8
9,4	202,0	15,7	296,9
10,2	214	15,7	300,9
11,0	227,4	15,7	300,5
11,2	234,0	17,0	322,4
11,4	235,4	17,2	326,2

Wenn überschüssiger Cyanwasserstoff die Dissociationsspannung des Ammoniumcyanids überragte, so war der Gesammtdruck stets gleich dem Druck des überschüssigen Cyanwasserstoffs. Hiernach ist entweder das Ammoniumcyanid nicht flüchtig in Gegenwart von Cyanwasserstoff, welcher seine Maximalspannung überragt, oder die Gegenwart von Ammoniumcyanid vermindert die Spannung des Cyanwasserstoffs der Art, daſs die Summe der Spannungen gleich ist der Spannung des Cyanwasserstoffs für sich.

Isambert (1) hat Beobachtungen bezüglich der Dissociation des *Ammoniumsulfhydrats* mitgetheilt, wonach der Dampf desselben auch bei Ueberschuſs eines seiner Componenten als eine einfache Mischung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff betrachtet werden muſs. Wenn die Dämpfe des Ammoniumsulfhydrats durch *Endosmose* eine poröse sehr trockene Porzellanröhre durchdringen, so findet sich in dem durchgegangenen Gase ein Ueberschuſs von Ammoniak. Bei zahlreichen Versuchen über die *Zusammendrückbarkeit* der Dämpfe schwankte das Verhältniſs $\frac{p_0 v_0}{p\,v}$ zwischen 1,007 und 1,008; der Dampf verhält sich demnach wie eine Mischung zweier Gase, in der sich keine merkliche Menge unzersetzten Ammoniumsulfhydrats befindet. Bei der nämlichen Temperatur steigt der Gesammtdruck in gleichem Maſse, in welchem die Spannung eines überschüs-

(1) Compt. rend. 1882, **94**, 958; **95**, 1355 bis 1358; siehe auch JB. f. 1881, 1133.

sig zugesetzten Componenten vermehrt wird. Ist p die Maximalspannung des Ammoniumsulfhydrats bei einer bestimmten Temperatur, h der Druck des überschüssigen freien Gases, so wird der Gesammtdruck der gesättigten Gasmischung $P = \sqrt{p^2 + h^2}$. Denn ist x und y der Druck der beiden Gase, so ist $x + y = P$ und $xy = \frac{p^2}{4}$ (1). Indem nun freies Gas vom Druck h eingeführt wird, hat man $y = x + h$ oder $x^2 + hx = \frac{p^2}{4}$ und $2x = -h + \sqrt{p^2 + h^2}$; der Gesammtdruck $x + y$ oder $2x + h$ ist daher $P = \sqrt{p^2 + h^2}$. Die *Verdampfungswärme* des Ammoniumsulfhydrats fand Isambert zwischen 27° und 132° zu nahe 23 cal, welche Zahl Berthelot als die Bildungswärme des festen Ammoniumsulfhydrats aus den gasförmigen Componenten gegeben hat. Beim *Vermischen* zeigen *Schwefelwasserstoff und Ammoniak* von 33° keine Temperaturerhöhung, welche bei stattfindender chemischer Verbindung zu erwarten wäre.

V. H. Veley (2) hat den Gang der Zersetzung des *Ammoniumnitrats* untersucht, bei welcher von einer gleichartigen Flüssigkeit eine Mischung von Gasen, Stickoxyd und Wasserdampf, ausgegeben wird. Das Salz zeigte die ersten Anzeichen von Schmelzung bei 150° und wurde bei 159° zu einer klaren durchscheinenden Flüssigkeit; eine entschiedene Entwickelung der Gasmischung beginnt bei 186°. Schmelz- und Zersetzungstemperatur blieben ungeändert bei einer Verringerung des Drucks auf 10 mm. Die Beobachtungen wurden meist bei 210°, andere bei 220° und wenige bei Temperaturen bis zu 240° angestellt. Es ist das Zersetzungsverhältnifs des Ammoniumnitrats in Stickoxyd und Wasser nicht allein von der angewandten Salzmenge, sondern auch von dem Betrag vorhandener freier

(1) Von Horstmann für die Verflüchtigung solcher Körper gegebene Formel, welche sich aus gleichen Volumen der gasförmigen Componenten zusammensetzen wie das Ammoniumchlorid. — (2) Chem. Soc. J. 43, 370 bis 388.

Salpetersäure abhängig. Reagirt das Salz anfänglich alkalisch, so wächst der Betrag der Zersetzung schrittweise so lange der Betrag der freien Säure wächst bis zu einem Geschwindigkeitsmaximum, dann findet eine allmähliche Abnahme statt mit der gleichfalls abnehmenden Säuremenge. Ein Ueberschufs an Ammoniak, welchen man durch Einführen des Gases oder durch Zugabe eines basischen Oxydes erhält, kann die Reaction völlig aufhalten, selbst bei 50 bis 60° über der normalen Zersetzungstemperatur. Reagirt das Salz anfänglich sauer, so nimmt der Betrag der Zersetzung schrittweise ab, indem das Verhältnifs der Säure abnimmt. Nach 13 bis 14-stündigem Erhitzen wird der Zersetzungsbetrag constant.

In Isambert's (1) nachverzeichneten Versuchsergebnissen bezüglich der Dissociation des *Phosphoniumbromids* ist für die Röhren mit einem Ueberschufs eines der componirenden Gase der Gesammtdruck P auch berechnet nach der am Ammoniumsulfhydrat (2) experimentell bewahrheiteten Formel $P = \sqrt{p^2 + h^2}$, worin p die Maximalspannung des Dampfes des PH_3HBr im Vacuum und h den dem überschüssigen Gase eigenen Druck bezeichnet :

Dissociation des PH_3, HBr für sich und bei überschüssigem PH_3.

Temperatur	Maximal-spannung im Vacuum	Spannung des überschüssigen PH_3	Gesammtdruck	
			beobachtet	berechnet
	mm	mm	mm	mm
7,6°	118,6	299,3	321,6	321,9
9,6	142,6	287,6	325,7	321,0
10,0	148,6	286,3	326,4	322,5
12,5	175,0	287,7	333,0	332,9
12,5	176,3	287,8	333,8	337,6
13,6	180,9	284,2	336,9	336,6
14,3	188,2	282,9	337,3	339,7
19,8	266,8	262,8	364,2	374,0

(1) Compt. rend. 96, 643. — (2) Dieser JB. S. 186.

Dissociation des PH_3, HBr bei überschüssigen Componenten.

Temperatur	Spannung des überschüssigen PH_3	Gesammtdruck		Spannung des überschüssigen HBr	Gesammtdruck	
		beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
8,0°	186,3	228,2	227,4	230,6	262,9	261,7
9,6	180,2	231,2	229,8	228,0	265,2	268,9
10,0	178,4	232,0	232,0	227,1	265,6	271,3
12,5	177,5	248,0	249,3	219,2	282,3	281,3
13,6	173,7	247,3	250,7	220,2	286,1	285,1
14,3	172,1	249,9	255,0	218,4	285,0	288,3
20,4	147,1	297,5	311,7	190,9	331,3	334,6

Die Ergebnisse des Versuchs und der Rechnung stimmen befriedigend überein. Andererseits haben die Versuche von Berthelot und Ogier festgestellt, daſs die Verbindungswärme von Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff und mit Bromwasserstoff genau gleich ist der Verdampfungswärme der Verbindung. Bei einem Ueberschuſs eines gasförmigen Componenten, wobei der Gesammtdruck $P = \sqrt{p^2 + h^2}$ ist, sind die Drucke der einzelnen Gase $\frac{1}{2}(h + \sqrt{p^2 + h^2})$ und $\frac{1}{2}(-h + \sqrt{p^2 + h^2})$ oder $\frac{P + h}{2}$ und $\frac{P - h}{2}$.

Isambert (1) hat die Dissociation des *Ammoniumcarbamats* bei Gegenwart eines Ueberschusses seiner Componenten bei höheren Temperaturen untersucht. Da sich Kohlendioxyd und Ammoniak in dem Volumverhältniſs von 1 : 2 vereinigen, so können gleiche Ueberschüsse des einen und des anderen Gases nicht den gleichen Einfluſs haben. Nach Horstmann (2), Guldberg und Waage (3), Lemoine (4) ist bei der nämlichen Temperatur das Gesetz der Druckänderung gegeben durch die Formel $x^2y = C$, wenn x den Gesammtdruck des Ammoniaks und y den Gesammtdruck des Kohlendioxyds bezeichnet. Dieser Gesammtdruck ist die Summe der Spannung des freien über-

(1) Compt. rend. 96, 1212 bis 1215; siehe auch JB. f. 1881, 1134. — (2) JB. f. 1873, 114; f. 1876, 104. — (3) JB. f. 1879, 22. — (4) JB. f. 1881, 1133.

schüssigen Gases und derjenigen des nämlichen Gases in der Spannung des Ammoniumcarbamats unter den Versuchsbedingungen. In dem besonderen Falle, dafs man kein freies Gas zugefügt hat, ist, wenn p den Dampfdruck im Vacuum bei der Temperatur t bedeutet, $C = \frac{4p^3}{27}$ und es besteht zwischen x und y die Beziehung $x^2y = \frac{4p^3}{27}$. Nennt man a die Spannung des überschüssigen freien Gases und b diejenige des Carbamats bei Gegenwart des Ueberschusses a, so wird die Formel bei überschüssigem Ammoniak $(3a + 2b)^2b = 4p^3$, bei überschüssigem Kohlendioxyd $(3a + b)b^2 = p^3$. Isambert hat nun 5 Röhren, deren Innenwände mit Ammoniumcarbamat überzogen waren (1) und von welchen zwei überschüssiges Kohlendioxyd und zwei überschüssiges Ammoniak enthielten, gleichzeitig in einem geeigneten Apparat längere Zeit den nämlichen Temperaturen t ausgesetzt und aus den Beobachtungen an den vier letzten Röhren nach den obigen Formeln p berechnet, welches auch unmittelbar am ersten Rohr beobachtet worden war. Die nachstehende Tabelle gestattet eine Vergleichung der Werthe, deren Uebereinstimmung sehr befriedigte :

Dissociationsspannungen p des carbaminsauren Ammoniums.

Temperatur t	unmittelbar beobachtetes p	berechnetes p bei einem Ueberschufs von			
		12,9 ccm CO_2	6,1 ccm CO_2	6,6 ccm NH_3	11,4 ccm NH_3
	mm	mm	mm	mm	mm
34°	169,8	170,4	164,5	166,8	181,8
37,2	211,0	210,8	204,6	205,9	215,5
39,1	234,1	234,4	228,5	229,4	236,9
41,8	269,4	271,7	267,7	265,6	274,5
42,5	288,3	289,2	284,2	286,2	291,9
43,9	313,8	314,5	311,8	313,5	318,4
46,9	375,7	375,8	372,0	375,6	378,8
50,1	453,8	452,9	452,2	454,1	455,0
52,6	526,2	523,5	522,3	523,8	526,2

(1) Siehe Alex. Naumann, JB. f. 1871, 116.

Nach H. B. Roozeboom (1) zeigt das *feste Schwefligsäurehydrat* eine von der Menge unabhängige Dissociationstension von 305 mm bei 0°, 760 mm bei 7°, 1150 mm bei 10°. Daher können die Krystalle unterhalb 7° durch einen in Wasser gehenden Strom von Schwefeldioxyd bei Atmosphärendruck erhalten werden.

Menschutkin (2) hat die Zersetzung des *Acetats des tertiären Amyls* durch Wärme untersucht. Dieselbe findet erst oberhalb 100° statt; sie beginnt und endigt bei der nämlichen Temperatur; sie beginnt niemals sofort, sondern um so früher je höher die Temperatur ist, und wird unter den günstigsten Umständen erst nach zwei Stunden sichtbar; die Zersetzungsgeschwindigkeit ist anfangs sehr klein, wächst schrittweise und erreicht ein Maximum, wonach sie abnimmt bis zu Null; sie ist um so größer je höher die Temperatur ist; die Zersetzung ist begrenzt.

Nach D. Tommasi und E. Pegna (3) scheiden *Kupfersulfatlösungen* beim Sieden ein weißlich grünes Pulver von *basischem* Kupfersulfat ab, welches um so basischer und reichlicher ist, je concentrirter die Lösung.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

J. Thomson (4) berechnete das Verhältniß v der *elektrostatischen Maßeinheit* zur elektromagnetischen Einheit in absolutem Maße, indem Er die Capacität eines Condensators sowohl in dem einen als in dem anderen Maße bestimmte. Es ergab sich bei Benutzung von Lord Rayleigh's Bestimmung des Ohm (5) $v = 2{,}963 . 10^{10}$ in C. G. S-Einheiten.

(1) Rec. Trav. chim. **2**, 98 bis 99. — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 510 (Corresp.). — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 215, aus Mondes 1882, [3] **2**, 562 bis 564. — (4) Chem. News **47**, 242; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 346 (Ausz.). — (5) JB. f. 1882, 149; dieser JB. weiter unten.

L. J. Blake's (1) Untersuchung über *Elektricitätserregung durch Verdampfung* ist auch in anderen Zeitschriften veröffentlicht worden.

S. Kalischer (2) liefs den Wasserdampf der Luft durch künstliche Abkühlung sich condensiren, um die Frage, ob bei der Condensation des Wasserdampfes eine *Elektricitätserregung* stattfindet, zu entscheiden unter Ausschlufs der Fehlerquellen, welche den zahlreichen früheren Untersuchungen über die Verdampfungselektricität (3) zum Vorwurf gemacht werden können. Er gelangte zu dem negativen Resultat, dafs mit unseren Hülfsmitteln eine Elektricitätserzeugung durch den Act der Condensation nicht nachweisbar sei.

H. Hertz (4) prüfte das Verhalten des *Benzins als Isolator und als Rückstandsbildner*. Die Flüssigkeit befand sich in einer Cuvette von Zink, und in dieselbe tauchte eine Platte von Zinkblech, so dafs die Flüssigkeit ähnlich wie das Glas einer Leydener Flasche elektrisirt werden konnte. Käufliches Benzin zeigte anfangs Leitung und Rückstandsbildung in Folge von Verunreinigungen; nach längerer Einwirkung des elektrischen Stromes wurde es hingegen isolirend und von Rückstandsbildung zeigte sich kaum eine Spur.

G. Quincke (5) hat ausführliche Untersuchungen über die *Diëlektricitätsconstanten isolirender Flüssigkeiten* angestellt. Zur Ableitung der Diëlektricitätsconstanten (des specifischen Inductionsvermögens) dienten drei verschiedene Methoden: 1) die Messung der in der Richtung der elektrischen Kraftlinien auftretenden Zugkräfte mittelst einer elektrischen Wage, 2) die Bestimmung des elektrischen Querdruckes senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien (welcher nach der Theorie von Maxwell der Zugkraft parallel den letzteren gleich ist) durch den Druck auf eine Luftblase im Innern der elektrisirten Flüssig-

(1) JB. f. 1882, 137; Phil. Mag. [5] **16**, 216; Ann. Phys. [2] **19**, 518. — (2) Ann. Phys. [2] **20**, 614. — (3) Siehe JB. f. 1882, 137 (Freemann). — (4) Ann. Phys. [2] **20**, 279. — (5) Berl. Acad. Ber. 1883, 413; Phil. Mag. [5] **16**, 1; Ann. Phys. [2] **19**, 705 (Elektrische Untersuchungen VII).

keit, 3) die Messung der Capacität des Condensators, den die Platten der elektrischen Wage bildeten, wenn sie sich in Luft oder in der isolirenden Flüssigkeit befanden. Die so erhaltenen Constanten K_p, K_s und K sollen nach Maxwell untereinander gleich und gleich dem Quadrate des Brechungsexponenten der Flüssigkeit für unendlich lange Lichtwellen sein. Diese Beziehungen werden durch die zahlreichen Beobachtungen Quincke's nicht bestätigt; vielmehr ist K_p nahezu $= K_s$ und (ausgenommen bei Rapsöl) stets gröfser als K. Auf die umfangreichen Details der Abhandlung können wir nicht näher eingehen.

J. Elster und H. Geitel (1) haben im Anschlufs an eine frühere Untersuchung über die Elektricität der Flamme (2) die *Elektricitätserregung beim Contact von Gasen und glühenden Körpern* studirt. Ein Leiter, welcher in einen heifsen, durch Berührung mit einem glühenden Körper elektrisch gewordenen Luftstrom eingeführt wird, ladet sich elektrisch, und zwar um so stärker, je heller der Elektricität erregende Körper glüht. Seine Ladung ist allein bedingt durch den Glühzustand des letzteren, aber unabhängig von der Natur des erhitzten Gases, sowie der Oberflächenbeschaffenheit und Natur der von dem Gase getroffenen Elektrode. Bei sämmtlichen untersuchten Gasen: Luft, Leuchtgas, Kohlensäure und Sauerstoff wurden die glühenden Körper negativ erregt; die Gase selbst zeigten stets positive Elektricität. Die Versuchsanordnungen lassen sich nicht mit wenigen Worten beschreiben. — Den Schlufs der Abhandlung bilden einige weitere Ausführungen über die *Elektricität der Flammen*.

A. Macfarlane und D. Rintoul (3) beschreiben die *Einwirkung der Flamme* eines Bunsen'schen Brenners *auf die elektrische Entladung* einer Metallplatte, in deren Nähe sie gebracht wird, und die Veränderungen der Flamme bei verschiedenen Ladungen der Platte.

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 588. — (2) JB. f. 1882, 188. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 53.

J. B. Baille (1) beobachtete die elektrische *Entladung in verschiedenen Mitteln* und maſs die Potentialdifferenzen, welche zum 'Ueberschlagen der Funken zwischen den Kugeln eines Funkenmikrometers erforderlich waren.

Angelo Nob. Emo (2) untersuchte die *elektrische Entladung in erwärmter und feuchter Luft*. Eine groſse Leydener Flasche wurde so lange geladen, bis sie sich zwischen den Polkugeln resp. -Platten, die sich in einem tubulirten Glasballon befanden, entlud. Die zur Entladung nöthige Spannung wurde mittelst einer Maſsflasche gemessen. Die erforderlichen Elektricitätsmengen nahmen bei Erwärmung des Ballons ab. Ebenso erfolgte die Entladung bei geringerer Spannung der Flasche, wenn die Luft im Ballon Wasserdampf enthielt. In einem Gemisch von Luft und Aethyläther war die zu einer Entladung erforderliche Elektricitätsmenge bei 14,5^0 etwa 75 bis 76 Proc. von der in trockener Luft.

J. J. Thomson (3) entwickelte eine *Theorie der elektrischen Entladung in Gasen* mit Zugrundelegung der Wirbelbewegung der Gase.

Warren de la Rue und H. W. Müller (4) beschreiben *Entladungserscheinungen in Vacuumröhren*, welche Sie mit der Chlorsilberbatterie erhalten haben. Sie fanden, daſs der Druck kleinsten Widerstandes bei einem bestimmten Gase nicht constant, sondern von Durchmesser, Gestalt und Dimensionen des Gefäſses abhängig ist, ferner, daſs der dunkle Raum nicht vollkommen dunkel ist, sondern sich photographiren läſst. Er ist etwa 840 mal dunkler als die Schichtenentladung. In einer Röhre mit Palladiumelektroden und Wasserstoffgas bildete sich besonders deutlich an der negativen Elektrode ein spiegelartiger Beleg, der wahrscheinlich von einer flüchtigen Palladiumwasserstoff-Legirung herrührte und nach Unterbrechung des Stromes wieder verschwand. Die detaillirten Schilderungen der zweiten Abhandlung lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben.

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 181. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 724. — (3) Phil. Mag. [5] **15**, 427. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 437; **35**, 292.

H. Hertz (1) stellte Versuche über die *Glimmentladung* bei Anwendung einer Batterie von 1000 secundären Planté'schen Elementen an, welche zu den Schlüssen führten : 1) dafs bis zur Beibringung stärkerer Beweismittel für das Gegentheil die Batterieentladung als continuirlich, also die Glimmentladung nicht als nothwendig disruptiv anzusehen ist; 2) dafs die Kathodenstrahlen eine die Entladung nur begleitende Erscheinung sind, mit der Bahn des Stromes in erster Annäherung aber nichts zu thun haben; 3) dafs den Kathodenstrahlen gar keine oder doch nur sehr schwache elektrostatische und elektrodynamische Eigenschaften zukommen. Das Leuchten des Gases erklärt Hertz als ein Phosphoresciren nicht unter dem directen Einflufs des Stromes, sondern unter dem Einflufs der elektrisch indifferenten Kathodenstrahlen, welche den Lichtstrahlen am nächsten verwandt sind; die Drehung der Polarisationsebene des Lichts läfst sich als Analogon zur Beugung der Kathodenstrahlen durch den Magnet auffassen. Diesen Ansichten am nächsten stehen die von E. Wiedemann (2) und E. Goldstein (3).

Derselbe (4) beschreibt eine Erscheinung, welche die *elektrische Entladung in verdünnten Gasen* begleitet. Die Entladungsvorrichtung besteht aus einem nicht zu eng ausgezogenen Glasrohr, einer innerhalb desselben befindlichen und einer aufserhalb desselben in der Nähe der Mündung angebrachten Elektrode. Bringt man diese Vorrichtung unter die Luftpumpe und verdünnt die Luft, so tritt bei der Entladung aufser dem blauen Glimmlicht an der Kathode und dem rothen Streifen an der Anode eine bisher noch nicht beschriebene Lichterscheinung auf, nämlich ein aus der Mündung des Glasrohres geradlinig hervorspringender, scharf begrenzter Strahl von braungelber Farbe und von etwa 4 cm Länge. Hertz untersuchte diesen Strahl näher und gelangte zu dem Schlusse, dafs derselbe gebildet wird durch eine aus dem Rohre austretende leuchtende

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 782. — (2) JB. f. 1880, 164. — (3) JB. f. 1881, 104. — (4) Ann. Phys. [2] **19**, 78.

Gasmasse, welche durch die bei der Temperatursteigerung auftretende Expansivkraft getrieben wird.

E. Wiedemann (1) untersuchte in Fortsetzung Seiner früheren Arbeiten (2) über die *elektrische Entladung in Gasen* 1) den Einfluſs der Einschaltung von Widerständen, 2) die Erscheinungen, welche bei verschiedenem Abstande der Elektroden eintreten, 3) die Erwärmung des Gases an verschiedenen Stellen der Entladung, 4) die Ablenkung der positiven Lichtsäule, 5) den Einfluſs der Magneten auf die Entladung und dgl. mehr. Bezüglich der Natur der Kathodenstrahlen neigt sich Wiedemann der auch von Hertz (oben) acceptirten Annahme zu, daſs dieselben den Lichtstrahlen verwandte Aetherwellen mit sehr kleiner Schwingungsdauer sind. Den Schluſs der Abhandlung bilden einige Bemerkungen über die Behandlung der *Influenzmaschine*.

W. Hittorf (3) hat Seine Untersuchungen über die *Elektricitätsleitung der Gase*, insbesondere über die Glimmentladung im *Stickstoff* von verschiedener Spannkraft, fortgesetzt (4). Die Abhandlung, welche nicht abgeschlossen ist, enthält : 1) den Nachweis, daſs die Ströme der verwendeten Bunsen'schen Chromsäure- (Tauch-) Batterie von 2400 Elementen in den Gasen constante Ströme hervorbringt, 2) die Beschreibung der Methode zur Bestimmung der Spannungsdifferenzen mittelst eines Condensators in Verbindung mit einem Galvanometer, 3) eine Erörterung der Bedingungen, unter denen der galvanische Gasstrom stetig ist und der Condensator seine Ladung behält, 4) den Nachweis, daſs die Spannungsdifferenz zweier Querschnitte des Gases im positiven Theil der Strombahn unabhängig von der Intensität des Stromes ist, 5) Versuche über das Verhalten des Glimmlichtes bei Gasen von geringer Dichte.

H. Hellmann (5) theilt bezüglich des Unterschiedes zwischen positiver und negativer *Entladung in verdünnten Gasen* mit, daſs Er bei einer Crookes'schen, mit Luft gefüllten Ent-

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 756. — (2) JB. f. 1878, 172; f. 1879, 159; f. 1880, 164. — (3) Ann. Phys. [2] **20**, 705. — (4) JB. f. 1869, 158; f. 1874, 140; f. 1879, 140. — (5) Ann. Phys. [2] **19**, 816.

ladungsröhre von beiden Elektroden aus fast gleiche, beiderseits geschichtete Entladungsformen beobachtet habe.

J. Kerr (1) hat die *elektrooptischen Versuche* fortgesetzt und fügt zu den früher von Ihm (2) und von Röntgen (3) untersuchten Körpern mehr als hundert Flüssigkeiten hinzu. Der verwandte Apparat ist derselbe wie früher, nur für die geschmolzen untersuchten Substanzen wird hier eine neue Zelle beschrieben. Kerr wendet successiv wachsende Spannungen der Elektricität an, wenn die niedrigeren kein befriedigendes Resultat geben. Zunächst werden die Elektroden direct mit dem Conductor der Elektrisirmaschine resp. der Erde verbunden, dann die Verbindung unterbrochen und erst nach einer bestimmten Drehung der Maschine wieder hergestellt, ferner eine Leydener Flasche eingeschaltet und endlich ein kräftiger Ruhmkorff'scher Inductionsapparat benutzt. Die Resultate sind die folgenden, wobei wir erinnern, daſs Kerr diejenigen Flüssigkeiten positiv nennt, welche sich wie in der Richtung der elektrischen Kraftlinien gedehnte, negativ die, welche sich wie comprimirte Glasplatten gegen das polarisirte Licht verhalten. *Brom*, *Phosphor* und *Schwefel* (letztere geschmolzen) sind stark positiv. Ebenso positiv die Kohlenwasserstoffe: *Pentan* (C_5H_{12}), *Hexan* (C_6H_{14}), *Cinnamol* (C_8H_8), *Caprylen* (C_8H_{16}), ferner Kautschuköl, Harzöl, Paraffin, *Naphtalin*. Die gewöhnlichen *Alkohols* (Cetyl-, Capryl-, Amyl-, Butyl-, Propyl-, Aethyl- und Methyl-Alkohol) sind in abnehmender Stärke negativ, Methyl-Alkohol schwach positiv. Destillirtes *Wasser* ist deutlich positiv. Die flüssigen *fetten Säuren* (Capryl-, Caproyl-, Valerian-, Butter-, Isobutter-, Propion-, Essig- und Ameisensäure) sind abnehmend positiv, und zwar stärker als die entsprechenden Alkohole; nur die Ameisensäure ist schwach negativ; geschmolzene Palmitin- und Stearinsäure sind stark negativ. Allyl-, Benzyl-, Cinnamylalkohol sind negativ, ebenso, aber schwach, Glycol und Glycerin, *Phenol* deutlich positiv, Oleinsäure stark, Milchsäure sehr schwach positiv.

(1) Phil. Mag. [5] **13**, 153, 248. — (2) Siehe JB. f. 1879, 142; f. 1880, 168. — (3) Siehe JB. f. 1880, 168.

Aethyl- und Amyl*äther* sind negativ, stärker als die entsprechenden Alkohole. Die *Haloïdverbindungen* der Radicale der Fettsäurereihe sind positiv zunehmend von einer Reihe zur anderen in der Ordnung : Jod, Brom, Chlor, im Allgemeinen ebenfalls zunehmend von den niederen Gliedern zu den höheren. Die *Sulfide* der Alkoholradicale sind negativ, schwächer als die entsprechenden Aether, aber viel stärker als die Alkohole. Aethyldisulfid ist stärker negativ als das Monosulfid. Die *Mercaptane* sind positiv, stärker als die entsprechenden Säuren. Die untersuchten *Ester* der Ameisen-, Essig-, Butter-, Valerian-, Benzoësäure, das salpetersaure Aethyl, Butyl und Amyl, das salpetrigsaure Aethyl und Amyl sind positiv mehr oder weniger schwach und nicht scharf. Ferner sind positiv : *Aceton* (schwach), Valeral, Oenanthol, Bittermandelöl, Methylsalicylat, Aethylenmonoacetat (unklar), Spermaceti; Benzonitril, Azobenzol, Diphenylamin, Dimethylanilin; Chlorbenzol, Benzylchlorid, Aethylendibromid, Chloral, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorschwefel; Amylsulfocyanid, Allylsulfocyanid (schwach), Salbeiöl. Negativ sind : *Aldehyd* (schwach), Palmöl, Cacaobutter, Schweinefett, Talg, Bienenwachs, Anilin, Capronitril (schwach), Allylamin (schwach); Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Chloräthyl, Phosphorchlorür; Thialdin, Chlorwasser (schwach), schweflige Säure in Wasser (schwach).

G. St. Johnson (1) veröffentlicht *elektrochemische Untersuchungen* über den *Stickstoff*. Der erste Theil derselben betrifft die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff in einer Effluviumröhre (unter dem Einfluſs des Effluviums, d. i. einer elektrischen Entladung ohne Funken) und schlieſst sich an eine frühere Untersuchung an. Der zweite Theil beschäftigt sich mit dem Verhalten des Stickstoffs in Grove'schen Gasbatterien. Aus den Resultaten ist hervorzuheben, daſs Stickstoff und *Wasserstoff* einen starken Strom in der Gasbatterie liefern, und daſs hierbei stets eine Volumcontraction des Wasserstoffs

(1) Chem. News 48, 253, 264.

eintritt. Wenn der Widerstand im Schliefsungskreise grofs ist im Vergleich zu demjenigen der leitenden Säure in der Batterie, so dehnt sich gleichzeitig der Stickstoff um ebenso viel aus und es findet keine Vereinigung der Gase statt. Wenn sowohl der innere als der äufsere Widerstand auf ein Minimum reducirt wird, behält der Stickstoff zuerst sein ursprüngliches Volumen und dehnt sich erst nach mehreren Stunden aus. Die Contraction des Wasserstoffs ist oft dreimal so grofs als die Expansion des Stickstoffs, indem sich Ammoniak bildet.

L. Maquenne (1) untersuchte die *Einwirkung des Effluviums auf Ameisensäure* bei geringem Druck. Dieselbe zersetzt sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff; das Verhältnifs dieser Gase ist jedoch von dem Druck im Apparat abhängig. Dieselben Gase werden durch das Effluvium aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf erhalten; die Menge der gebildeten Kohlensäure und Wasserstoff ist von der Zeit der Einwirkung abhängig. Nach Verlauf von drei Stunden ist nur noch wenig Kohlenoxyd vorhanden.

W. G. Hankel (2) untersuchte die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Helvins, Mellits, Pyromorphits, Mimetesits, Phenakits, Pennins, Dioptases, Strontianits, Witherits, Cerussits, Euklases und Titanits.*

C. Friedel und J. Curie (3) wenden sich in einer Abhandlung über die *Pyroëlektricität des Quarzes* gegen verschiedene Resultate der Untersuchungen Hankel's, welcher bekanntlich in früheren Arbeiten (4) die thermo- (oder pyro-), actino- und piëzoëlektrischen Eigenschaften des Bergkrystalls studirt und drei mit den horizontalen secundären Axen des hexagonalen Prismas zusammenfallende thermoëlektrische Axen im Quarz nachgewiesen hat. Die von Hankel angegebene thermoëlektrische Vertheilung wird von Ihnen als eine Folge unregelmäfsiger Erkaltung gehalten; ebenso sollen die actinoëlektrischen Erscheinungen als besondere nicht existiren, sondern ebenfalls nur

(1) Compt. rend. **96**, 68; Bull. soc. chim. [2] **39**, 306. — (2) Ann. Phys. [2] **16**, 421. — (3) Compt. rend. **96**, 1262, 1389. — (4) JB. f. 1876, 108; f. 1881, 87.

unregelmäſsigen Erhitzungen ihre Entstehung verdanken. Ferner stellen Friedel und Curie eine neue Regel für die am Quarz auftretenden piëzoëlektrischen Vorgänge auf, nach welcher die thermoëlektrischen Pole nicht das von Hankel zugeschriebene, sondern das entgegengesetzte Zeichen erhalten müssen. Diese Regel besagt, daſs bei Ausübung eines Druckes in der Richtung einer Nebenaxe des Bergkrystalls polarelektrische Spannungen an den Enden dieser Axe auftreten, welche an den trigonale Gestalten tragenden Kanten negativ, an den anderen positiv sind — und daſs Druck und Abkühlung und ebenso andererseits Druckverminderung und Erwärmung dieselbe Modification der Elektricität hervorrufen. — Bezüglich der Pyroëlektricität mag noch bemerkt werden, daſs ein von allen Seiten gleichmäſsig erwärmter Krystall keine elektrischen Spannungen zeigt. Friedel und Curie (1) schreiben diese Eigenschaft allen hexagonalen und cubischen Krystallen zu auf Grund weiterer Untersuchungen über die *Pyroëlektricität der Blende, des chlorsauren Natrons und des Boracits.* Diese Krystalle zeigten nur dann Elektricität, wenn sie unregelmäſsig erwärmt oder in der Richtung gewisser Axen stärker comprimirt wurden, als in anderen Richtungen.

W. Hankel (2) stellt die früher von Ihm gefundenen Sätze über die *Thermo-, Actino- und Piëzoëlektricität des Bergkrystalls* übersichtlich zusammen und weist die oben besprochenen Einwendungen von Friedel und Curie Punkt für Punkt mit Entschiedenheit zurück. Indessen weichen auch die Resultate

W. C. Röntgen's (3) in wesentlichen Punkten von denjenigen Hankel's ab. Derselbe fand erstens bei der Untersuchung einer Quarzkugel, daſs auſser den Axen fehlender Piëzoëlektricität (dreier zur Hauptaxe senkrechter Richtungen, welche Winkel von 120° mit einander bilden) auch die Hauptaxe des Quarzes die Eigenschaft besitzt, daſs ein in ihrer Richtung ausgeübter Druck keine Elektricität hervorbringt.

(1) Compt. rend. **97**, 61. — (2) Ann. Phys. [2] **19**, 818. — (3) Ann. Phys. [2] **18**, 534.

Dieselbe Eigenschaft haben alle Richtungen in den drei Ebenen, welche die Hauptaxe und je eine der Axen fehlender Piëzoelektricität enthalten. Die Einzelnheiten der übrigen piëzoëlektrischen Versuche Röntgen's entziehen sich unserer Darstellung. — In einer zweiten Abhandlung (1) begründet Derselbe die Ansicht, daſs es möglich sei, die in verschiedener Weise, durch Wärmeleitung, Strahlung oder Druckänderung hervorgebrachte Elektricitätsentwickelung auf Krystallen auf eine gemeinsame Ursache und namentlich auf eine Aenderung von Spannungen zurückzuführen, so daſs also auch für Röntgen die Unterscheidungen zwischen Thermo-, Actino- und Piëzoelektricität überflüssig werde.

A. Kundt (2) empfiehlt, die *Thermo-, Actino- und Piëzoelektricität von Krystallen* durch Bestäuben derselben mit einem Gemisch von Schwefel- und Mennigepulver zu untersuchen, welches durch die Reibung beim Zerstäuben elektrisch wird. Der negative Schwefel setzt sich auf die Stellen positiver Elektricität, die positive Mennige auf die negativen Stellen. Die mitgetheilten Versuche sollen die Anwendbarkeit dieses Untersuchungsverfahrens darthun.

E. R. Ferrini (3) hat eine neue Anordnung des *Quotientengalvanometers* angegeben.

Marcel Deprez (4) giebt die theoretischen Grundzüge zur Construction einer neuen *elektrischen Bussole* an.

E. Obach (5) beschreibt Verbesserungen an Seiner Tangentenbussole mit drehbarem Drahtringe.

A. Chervet (6) beschreibt ein *Capillar-Elektrometer* zur Messung von Potentialdifferenzen, die kleiner sind als 0,9 D. Der Apparat zeichnet sich durch groſse Einfachheit aus und kann leicht im Laboratorium construirt werden. Die Empfindlichkeit der Beobachtung soll so groſs sein, daſs man bei An-

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 513. — (2) Ann. Phys. [2] **20**, 592. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 545. — (4) Compt. rend. **97**, 1193. — (5) Phil. Mag. [5] **16**, 77. — (6) Compt. rend. **97**, 669.

wendung einer 10fach vergröſsernden Loupe für die Ablesung Potentialdifferenzen von $^{1}/_{10000}$ Volt bestimmen kann.

Ducretet (1) beschreibt ein *Universalgalvanometer ohne Schwingungen*, welches besonders für die schnelle Messung starker Ströme geeignet ist. Die Nadel schwebt auf einem Achathütchen und befindet sich in einem geschlossenen Gefäſs, welches mit einer durchsichtigen Flüssigkeit gefüllt ist, um die Schwingungen der Nadel zu verhindern; als Stromkreis dient ein auf einem Lineal verschiebbarer Ring mit Drahtwindungen. Das Lineal kann gleichzeitig nach Volt und Ampère empirisch getheilt werden.

G. Le Goarant de Tromelin (2) gründet die Construction eines neuen *aperiodischen Galvanometers* auf die Erwägung, daſs die Empfindlichkeit eines Galvanometers mit astatischem Nadelpaar sich gleichzeitig mit seiner Directionskraft erhöht, wenn dem astatischen System eine dritte Magnetnadel hinzugefügt wird, welche sich unter der Multiplicatorrolle befindet, den beiden ersten Nadeln parallel ist und deren Polarität derjenigen der über ihr befindlichen entgegengesetzt ist.

J. Cauderay (3) giebt einige Notizen über das Princip eines neuen *Apparates zur Messung der Intensität* galvanischer Ströme, welcher die directe Ablesung von Coulomb $\left(= \frac{\text{Ampère}}{\text{Secunde}}\right)$ gestattet.

F. de Lalande und G. Chaperon (4) construirten eine *neue Kette* mit nur einer Flüssigkeit, welche sehr constant sein soll. Als positive Polplatte dient das eiserne oder kupferne Gefäſs, welches mit Kupferoxyd überzogen ist oder eine massive Platte aus einem Agglomerat von Kupferoxyd und Magnesiumoxychlorür, als negatives Metall Zink und als Flüssigkeit 30, 40 oder 60procentige Kalilauge. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist nahezu 1 Volt, der innere Widerstand sehr gering. Die Kette ist wenig kostspielig, weil das reducirte

(1) Compt. rend. **97**, 254. — (2) Compt. rend. **96**, 995. — (3) Compt. rend. **97**, 147. — (4) Compt. rend. **97**, 164.

Kupfer leicht wieder oxydirt werden kann, indem man es der feuchten Luft aussetzt oder einen Gegenstrom durch das Element sendet, wie bei den Accumulatoren. Kalilauge wird der Natronlauge vorgezogen, weil die sich bildenden Salze nicht am Becher emporwachsen.

R. Handmann (1) empfiehlt als Ersatz der Salpetersäure im Bunsen'schen *Element* ein Gemisch von 200 ccm Schwefelsäure, 25 bis 50 g Kalichromat, 100 ccm Salpetersäure und 200 ccm Wasser.

Ponci (2) beschreibt eine neue *Chromsäurekette.* Sechs am Boden durchbohrte Gläser, welche in einem mit einem Bleiheber zum Zufüllen und Ablassen der Flüssigkeit versehenen Bleitrog stehen, enthalten je eine Zinkplatte und zwei Kohlenplatten. Als Flüssigkeit dient eine Lösung von 1 kg Kaliumdichromat in 4 Liter Wasser und 2 Liter Salzsäure.

G. Trouvé (3) construirte für Beleuchtungszwecke *Dichromatketten* mit zwei Kohlen- und einer Zinkplatte und einer Flüssigkeit, welche durch Mischen von 150 g gepulvertem Kaliumdichromat mit 1 Liter Wasser und tropfenweisem Hinzufügen von 450 g Schwefelsäure erhalten wird.

E. Reynier's Bemerkungen (4) betreffen die Zahlenangaben von Trouvé über den Zinkverbrauch dieser Elemente.

G. Planté (5) bemerkt über die *„Formation“ secundärer Elemente mit Bleiplatten*, dafs es am zweckmäfsigsten sei, das Metall der einen Elektrode auf galvanischem Weg in Superoxyd, das der anderen in reducirtes Blei zu verwandeln, und dafs dies erreicht werde durch eine Reihe von Umkehrungen des primären Stroms mit zwischenliegenden Pausen. Diese mehrere Monate dauernde Operation könne auf eine Dauer von etwa acht Tagen abgekürzt werden, am besten durch vorgängige Behandlung der Platten mittelst einer mit der Hälfte ihres Volums Wasser verdünnten Salpetersäure.

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 712. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 474. — (3) Compt. rend. **96**, 787, 1048. — (4) Compt. rend. **96**, 838. — (5) Compt. rend. 1882, **95**, 418.

G. F. Barker's (1) Abhandlung über *Secundärbatterien* enthält historische Notizen und giebt einen Ueberblick über die Nachtheile und Vortheile bei der technischen Verwendung der Accumulatoren.

F. J. Smyth (2) beschreibt einen neuen elektrischen *Accumulator*.

J. Elster und H. Geitel (3) construirten trockene Ladungssäulen (Accumulatoren), indem Sie Platten von Bleifolie auf beiden Seiten mit Seidenpapier beklebten, in 1 qcm grofse Stücke schnitten und diese zu Säulen von 7000 Platten vereinigten. Diese Säulen nahmen zwischen den Polen einer Holtz'schen Maschine eine sehr kräftige Polarisation an.

E. Frankland (4) hat die Ladung und Entladung der *Accumulatoren* untersucht, um zu entscheiden, ob eine Occlusion von *Sauerstoff* und *Wasserstoff* bei der Ladung eintritt und ob die Bildung von Bleisulfat eine wesentliche Rolle bei den galvanischen Processen spielt. Die Erhitzung von Bleiplatten, welche mit Mennige umgeben und in verdünnter Schwefelsäure bis zur Bildung von Bleisuperoxyd und schwammigem Blei geladen wurden, zeigte, dafs keine beträchtliche Occlusion der Gase stattfindet. — Die Entwickelung von Sauerstoff und Wasserstoff bei der fortschreitenden Ladung wird auf die Elektrolyse von H_6SO_6 nach der Formel $H_6SO_6 = SO_3 + 3O + 3H_2$ zurückgeführt. Das Schwefelsäureanhydrid bildet wieder Schwefelsäure. Die Reaction an der positiven Platte wird durch die Formel $PbSO_4 + O + 3H_2O = PbO_2 + H_6SO_6$, die Reaction an der negativen Platte durch die Formel $PbSO_4 + H_2 + 2H_2O = Pb + H_6SO_6$ ausgedrückt. Bei der Entladung wird an der positiven (der früheren negativen) Platte PbO_2 durch H_2 zu PbO reducirt, während an der negativen Elektrode sich Bleisulfat bildet nach der Formel : $Pb + O + H_6SO_6 = PbSO_4 + 3H_2O$. Die Experimente zeigen, dafs man zur Bestimmung

(1) Chem. News **47**, 196. — (2) Phil. Mag. [5] **15**, 208. — (3) Ann. Phys. [2] **19**, 489. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 67; siehe JB. f. 1882, 148 (Gladstone und Tribe).

der Stärke der Ladung nur die Veränderung in der Concentration der Schwefelsäure zu messen braucht, also eine Entladung nicht nöthig hat. Vorläufige Bestimmungen zeigten, daſs einer Aenderung des spec. Gewichts um 0,005 einer Ladung von 20 Ampère per Stunde entspricht.

H. Aron (1) veröffentlichte verschiedene Mittheilungen über die Wirkungsweise und die Theorie der *Accumulatoren* und bespricht ebenfalls die chemischen Vorgänge in denselben.

C. E. Fritts (2) beschrieb eine neue Form der *Selenzelle* und theilt einige auf dieselbe bezügliche Beobachtungen mit.

E. Gerland (3) rechtfertigte die von R. Kohlrausch (4) bei Seinen Untersuchungen über *Contactelektricität* angewandten Methoden gegenüber der Kritik von Exner (5) und v. Zahn (6).

E. Edlund (7) veröffentlichte Untersuchungen über die *Wärmeveränderungen an den Polplatten eines Voltameters* beim Durchgange eines elektrischen Stromes. Die von Ihm 1869 aufgestellten Sätze über das Verhältniſs zwischen der elektromotorischen Kraft und der Wärmeentwickelung in der Strombahn (8) werden scheinbar durch die Resultate der Untersuchungen F. Braun's über den elektromotorischen Nutzeffect vieler Säulencombinationen (9) nicht bestätigt, insofern die von den elektromotorischen Kräften für die Strombildung verbrauchte Wärmemenge sich bei den meisten Combinationen geringer, bei wenigen gröſser ergiebt, als die von den chemischen Processen in derselben Zeit erzeugte. Edlund glaubt, daſs man zur Erklärung dieser Resultate die Wirksamkeit zweier elektromotorischen Kräfte annehmen müsse; beispielsweise bei der Combination Zink, Zinkacetat, Blei, Bleiacetat eine elektromotorische Kraft zwischen Zink und Zinkacetat und zwischen Blei und Bleiacetat, von welchen die letztere die geringere ist und der

(1) Chem. Centr. 1883, 324. — (2) Sill. Am. J. [3] **26**, 465. — (3) Ann. Phys. [2] **18**, 357. — (4) JB. f. 1851, 275; f. 1853, 267. — (5) JB. f. 1880, 145. — (6) Untersuchungen über Contactelektricität; Leipzig 1882; in den JB. nicht übergegangen. — (7) Ann. Phys. [2] **19**, 287. — (8) JB. f. 1869, 145. — (9) JB. f. 1882, 154.

ersteren entgegengesetzt gerichtet wirkt. Ferner theilt Er eine Methode mit, welche es ermöglicht (durch Messung des Wärmeunterschiedes zwischen den Polplatten im Voltameter vermittelst einer Thermosäule besonderer Construction) zu entscheiden, ob die von der elektromotorischen Kraft verzehrte Wärmemenge gröfser oder kleiner ist als die von den chemischen Vorgängen erzeugte. Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dafs bei der Bildung von *Kupfersulfat* und *Zinksulfat* eine gröfsere Wärmemenge frei wird, als die elektromotorische Kraft Kupfer-Kupfersulfat resp. Zink-Zinksulfat verbraucht. Ebenso verhalten sich Kupferacetat, Cadmiumacetat und Bleiacetat. Das umgekehrte Verhalten zeigen dagegen Silbersulfat und Silbernitrat.

A. Witkowski (1) machte einige Bemerkungen zur *Theorie der galvanischen Kette* mit besonderer Rücksicht auf die Vorstellungen Braun's und Edlund's (2).

F. Niemöller (3) bespricht die neueren Arbeiten über die *elektromotorische Arbeitsfähigkeit chemischer Processe* unter besonderer Berücksichtigung der Anschauungen von Helmholtz, Thomson und Braun (4).

H. Hammerl (5) stellte Untersuchungen über die Anwendbarkeit des *Kupfervoltameters* zu Stromstärke-Messungen an. Die Resultate ergaben, dafs die höchste zulässige Stromstärke, bei welcher noch sicher die Menge des Kupferniederschlages als Mafs der Stromstärke angenommen werden darf, ungefähr 7 Ampère für den Quadratdecimeter der Kathodenoberfläche beträgt und dafs quadratische Elektroden solchen von langer und schmaler Form vorzuziehen sind.

E. Bichat und R. Blondlot (6) haben die *Potentialdifferenzen verschiedener Flüssigkeiten* gemessen mit Anwendung einer Versuchsmethode, welche etwaige Fehler in der Bestimmung, sofern sie von einer Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten und den auf ihnen ruhenden Luftschichten her-

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 844. — (2) Siehe oben S. 204. — (3) Chem. Centr. 1883, 218, 233. — (4) JB. f. 1882, 143 ff. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **88**, 278. — (6) Compt. rend. **97**, 1202, 1293.

rühren können, unmöglich macht. Die Resultate der Untersuchung sind nachfolgend zusammengestellt :

Gewöhnliche Salpetersäure, angesäuertes Wasser	0,545 Volt. ;
Angesäuertes Wasser (1 Schwefelsäure : 10 Wasser), normale Lösung von Natriumsulfat	— 0,148 Volt. ;
Gewöhnliche Salpetersäure des Handels, normale Lösung von Natriumsulfat	— 0,677 Volt. ;
Reine Salzsäure des Handels, normale Lösung von Natriumsulfat	— 0,575 Volt. ;
Kalilösung (100 g reines Kali : 500 g Wasser), normale Lösung von Natriumsulfat	+ 0,052 Volt. ;
Kalilösung (300 g reines Kali : 500 g Wasser), normale Lösung von Natriumsulfat	+ 0,154 Volt. ;
Lösung von reinem Zinksulfat (300 g : 900 g Wasser), normale Lösung von Natriumsulfat	unmerklich,
Gesättigte Lösung von reinem Kupfersulfat, normale Lösung von Natriumsulfat	unmerklich,
Lösung von reinem Zinksulfat (300 g : 900 g Wasser), gesättigte Lösung von Kupfersulfat	unmerklich.

C. R. A. Wright und C. Thompson (1) haben ausführliche Untersuchungen über die *elektromotorische Kraft* des Clark'schen (Mercurosulfat-)Elementes angestellt.

E. Reynier (2) maſs die *elektromotorische Kraft der Säulen mit einer Flüssigkeit,* wenn das positive Metall eine sehr groſse Oberfläche im Verhältniſs zu derjenigen des negativen Metalles besitzt und wenn das Verhältniſs der Elektrodenoberflächen das umgekehrte ist. Das Metall mit kleiner Oberfläche wurde in der Form eines Drahtes in einem Becher von groſser Capacität einem weiten Cylinder des anderen Metalles gegenübergestellt. Die Elemente mit sehr groſser positiver Elektrode zeigen ein Maximum der elektromotorischen Kraft, diejenigen mit einer negativen Elektrode von groſser Oberfläche geben dagegen ein Minimum. Da das positive Metall der letzteren Elemente nicht oxydirt wurde, hält Reynier die elektromotorische Kraft derselben für die wahre, dem durch die Metalle und die Flüssigkeit definirten Element entsprechend. Das Ansteigen der elek-

(1) Phil. Mag. [5] 16, 25. — (2) Compt. rend. 96, 1056.

tromotorischen Kraft bei Vergröfserung der positiven Elektrode soll durch die oxydirende Wirkung der Luft an der grofsen Oberfläche hervorgerufen werden.

J. Trowbridge und E. K. Stevens (1) haben Untersuchungen über die *elektromotorische Kraft von Legirungen*, speciell der Legirungen von *Blei und Zinn* und von *Kupfer und Zink*, angestellt, ohne bemerkenswerthe allgemeine Gesetzmäfsigkeiten zu finden.

A. Bartoli und G. Papasogli (2) mafsen die *elektromotorische Kraft von Retortenkohle und Holzkohle gegen Gold und Platin* in alkalischen Lösungen, wobei die Kohle elektronegativ ist. Die elektromotorische Kraft ergab sich gleich 0,06 bis 0,10 Daniell; in Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron gleich 0,10 bis 0,17 D., in unterchlorsaurem Kali und Natron gleich 0,3 bis 0,4 D. Graphit giebt eine etwas schwächere elektromotorische Kraft.

E. Böttcher (3) untersuchte die elektromotorische Wirksamkeit von *Quecksilberchloridlösung in Zink-Kohle-Elementen*. Die Lösung wird von Zink wesentlich nur zu Chlorür reducirt und liefert einen dauernden Strom.

W. L. Robb (4) hat das *galvanische Verhalten der Amalgame von Zink und Cadmium* sorgfältigen Untersuchungen unterworfen. Die elektromotorische Kraft der Combination reines Zink, amalgamirtes Zink, concentrirte Zinksalzlösung ist nur gleich einigen Tausendsteln derjenigen eines Daniell'schen Elementes, wenn die Lösung nicht neutralisirt ist, und verschwindend klein bei Neutralisation der Lösung. In verdünnten Säuren dagegen ist reines Zink entschieden positiv gegen amalgamirtes Zink; den Grund für dieses anomale Verhalten findet Robb in der Bildung von Salzen an der Oberfläche der Zinkstäbe. Die Versuche über Cadmiumamalgam berechtigen zu dem Schlusse, dafs dasselbe sich in einer concentrirten neutralisirten von Cadmiumsulfat negativ gegen das unamalgamirte

(1) Phil. Mag. [5] **16**, 435. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 120. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 37. — (4) Ann. Phys. [2] **20**, 798.

Cadmium verhält. Der Potentialunterschied ist unmittelbar nach der Amalgamation ziemlich bedeutend.

C. Fromme (1) hat ausführliche Untersuchungen über das elektrische Verhalten von *Platin, Palladium, Gold, Gaskohle und Aluminieden in Bunsen'scher Chromsäurelösung und in Salpetersäure* untersucht und Versuche über die Wasserstoff-Condensation und -Absorption durch Platin und Palladium angestellt.

Zwischen M. Deprez (2) und M. Levy (3) fand eine Discussion statt über die Abhängigkeit der *elektromotorischen Kraft einer dynamoëlektrischen Maschine* von der Rotationsgeschwindigkeit.

W. H. Preece (4) hat die *Wirkung der Temperatur auf die elektromotorische Kraft und den Widerstand* verschiedener Batterien studirt. Bei der Daniell'schen Kette vermindert sich die elektromotorische Kraft durch eine Erwärmung erst schnell, dann langsamer und steigt darauf wieder bis zu 100°. Bei der Abkühlung tritt keine Aenderung der Kraft ein. Die Kraft einer Dichromatkette mit zwei Flüssigkeiten sank bei der Erwärmung von 19 bis 100° um etwa 1,6 Proc., diejenige eines Elements mit einer Flüssigkeit von 14 bis 100° um etwa 6 Proc. Die elektromotorische Kraft der Leclanché-Zelle ist fast constant. Der Widerstand der Ketten nimmt beim Erwärmen ab und wächst beim Abkühlen. Die Erscheinung, dafs beim Daniell-schen Element der Widerstand durch Erwärmung schneller sinkt, als er beim Abkühlen zunimmt, wie auch die Constanz der elektromotorischen Kraft bei der Abkühlung erklärt Preece durch eine Verschiedenheit in den Temperaturen der Elektroden, welche beim Erwärmen und Abkühlen in entgegengesetztem Sinne ungleich werden. — Die Untersuchung einer secundären Kette (5) ergab Constanz der elektromotorischen Kraft. Der Widerstand wuchs mit der Abkühlung und fiel bei der Erwärmung.

(1) Ann. Phys. [2] **18**, 552; **19**, 86, 300. — (2) Compt. rend. **96**, 192. — (3) Compt. rend. **96**, 329. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 48. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 250.

Krouchkoll (1) hat Untersuchungen angestellt über die Ströme, welche beim Einsenken eines Metalles in eine Flüssigkeit *(Immersionsströme)*, bei der Bewegung darin, und beim Herausheben des Metalles aus der Flüssigkeit *(Emersionsströme)* entstehen. Die Versuche, welche mit Drähten von Platin und frisch amalgamirtem Silber in angesäuertem Wasser angestellt wurden, ergaben, dafs der Immersionsstrom dem Strom bei der Bewegung des Metalles entgegengesetzt, der Emersionsstrom ihm gleich gerichtet ist.

E. Becquerel (2) erinnert in einer Bemerkung zu der vorhin besprochenen Abhandlung an Seine früheren Untersuchungen über die *Ströme*, welche *durch Bewegung* von Gold, Platin oder Kohle in Flüssigkeiten entstehen (3).

Th. du Moncel (4) untersuchte den Verlauf und Charakter der *Inductionsströme*, welche in der Spirale eines geradlinigen Elektromagneten entstehen, wenn man parallel der Axe desselben den Pol eines permanenten Magnets entlang führt. Er gelangt zu dem Schlusse, dafs diese Inductionsströme nur von der Polarität des inducirenden Magnets abhängen, aber von dem vorherigen magnetischen Zustand des Kerns des Elektromagneten unabhängig sind.

A. von Waltenhofen (5) giebt Beiträge zur Geschichte der neueren *dynamoëlektrischen Maschinen* mit einigen Bemerkungen über die Ermittelung des Wirkungsgrades elektromagnetischer Motoren.

Sh. Bidwell (6) beschreibt eine neue *Methode zur Widerstandsmessung* mit constantem Strom.

W. E. Ayrton und J. Perry (7) haben die Methoden zur Messung des *Leitungswiderstandes von Flüssigkeiten* bei Anwendung einer constanten elektromotorischen Kraft unter einander verglichen, indem Sie die Intensität des zersetzenden Stromes mit einem Galvanometer bestimmten und gleichzeitig

(1) Compt. rend. **97**, 161. — (2) Compt. rend. **97**, 164. — (3) JB. f. 1855, 222. — (4) Compt. rend. **96**, 214. — (5) Ann. Phys. [2] **18**, 253. — (6) Phil. Mag. [5] **15**, 316. — (7) Phil. Mag. [5] **16**, 182.

die Potentialdifferenz zwischen zwei in die Zersetzungszelle eingetauchten Platindrähten an einem Quadrantelektrometer maſsen. Ferner wurden eine Reihe von Experimenten über die Abhängigkeit des Widerstandes des Wassers von der elektromotorischen Kraft, der Temperatur u. s. w. ausgeführt. Auch geben Ayrton und Perry eine Methode an, mittelst des Galvanometers den Widerstand von Flüssigkeiten unabhängig von der Polarisation der Elektroden zu finden: Als Zersetzungszelle dient eine lange verticale Glasröhre, als Elektroden Metallplatten von nahezu dem gleichen Durchmesser, wie die Röhre. Die eine derselben ist verschiebbar. Miſst man zuerst die Intensität des Stromes bei einer ersten Stellung der Elektroden, nähert dann dieselben einander und bringt durch Einschaltung von Rheostatenwiderständen denselben Galvanometerausschlag hervor, so ist dieser Widerstand gleich demjenigen der ausgeschalteten Flüssigkeitssäule.

G. Wiedemann (1) hat die Literatur zur *Bestimmung des Ohm* zusammengestellt.

G. C. Foster's (2) Methode zur *Bestimmung des Ohm* besteht in der Compensation des elektrischen Stromes einer Batterie, welcher die zu bestimmenden Widerstandrolle durchflieſst, durch den Inductionsstrom, der in einem rotirenden Drahtkreise von bekanntem Widerstand durch den Erdmagnetismus erzeugt wird.

L. Lorenz (3) empfiehlt gegenüber Foster und Lippmann (4) Seine bereits im Jahre 1873 angegebene Methode zur *Bestimmung des Ohm*, bei welcher eine Kupferscheibe unter dem Einfluſs einer sie umgebenden, vom Strome durchflossenen Drahtrolle rotirt, oder eine andere von Lippmann vorgeschlagene Methode, bei welcher die Kupferscheibe um ihre der Declinationsnadel parallele Axe rotirt. Lorenz ändert diese Methode dahin ab, daſs er zwei groſse Räder um parallele, in

(1) Conférence internat. pour la détermination des Unités électriques 1882, 76. — (2) Chem. News 47, 54 (Ausz.). — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 48. — (4) JB. f. 1882, 149.

der Richtung der Declinationsnadel liegende Axen in entgegengesetztem Sinne gleich schnell rotiren läfst, so dafs ihre Ränder sich berühren; die inducirten Ströme werden mittelst zweier Spitzen in den beiden Mittelpunkten abgeleitet. Auch Seine eigene ältere Methode hat Lorenz modificirt.

J. Fröhlich (1) erörtert eine neue Methode zur *Bestimmung des Ohm* mit Hülfe eines Elektrodynamometers.

Brillouin (2) giebt ebenfalls neue Methoden zur *Bestimmung des Ohm* an. Eine derselben, bei welcher die durch einen rotirenden Magneten in einer sphärischen Spirale erzeugten Inductionsströme durch ein Elektrodynamometer geleitet werden, wird ausführlich dargelegt.

A. Oberbeck (3) macht gegenüber Brillouin (oben) Prioritätsansprüche bezüglich des Princips der Messung mittelst des Elektrodynamometers geltend und findet die von Brillouin angegebene Methode zur *Bestimmung des Ohm* zu complicirt. Oberbeck's Mafsmethode gründet sich auf den Satz: Die elektrodynamische Wechselwirkung zweier alternirender Ströme *(elektrischer Schwingungen)* hängt nicht allein von dem Product der Amplituden, sondern auch auch von der Phasendifferenz der Schwingungen ab und wird Null für die Phasendifferenz $\frac{\pi}{2}$ (4).

Lord Rayleigh und H. Sidgwick (5) veröffentlichen weitere (6) Untersuchungen über den Werth der empirischen *Widerstandseinheiten* in absolutem Mafse. Drei Beobachtungsreihen, bei welchen die Lorentz'sche Methode angewandt wurde, ergaben respective:

$$1 \text{ B. A. Einheit} = 98669,\ 98683,\ 98674 \times 10^9 \text{ C. G. S.}$$

Als Mittelwerth berechnet sich hieraus:

$$1 \text{ B. A. Einheit} = 98675 \times 10^9 \text{ C. G. S.}$$

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 106. — (2) Compt. rend. **96**, 190. — (3) Compt. rend. **96**, 1498. — (4) Ann. Phys. [2] **19**, 213, 625. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 438; Chem. News **47**, 27. — (6) JB. f. 1882, 149.

und für die Quecksilbereinheit folgt aus früheren Bestimmungen (1) :

1 Quecksilbereinheit = 94150 × 10^9 C. G. S.

oder, was dasselbe ist, ein Ohm ist gleich dem Widerstande einer Quecksilbersäule von der Temperatur 0°, dem Querschnitt 1 qmm und der Länge 1062,14 mm.

Siemens und Halske (2) beschreiben das Verfahren und die Messungen bei der Reproduction der *Quecksilber-Widerstandseinheit* in Ihrem Atelier.

I. Paktowsky (3) theilt mit, daſs in einer langen mit Eisenchlorid gefüllten und mit starken Magnetisirungsspiralen umgebenen Röhre eine Aenderung des *Leitungsvermögens der Flüssigkeit unter der Einwirkung der Magnetisirung* nicht nachzuweisen war.

L. Groſsmann (4) glaubte gefunden zu haben, daſs das Product aus der *inneren Reibung und der galvanischen Leitung der Flüssigkeiten* eine constante Gröſse sei, fand aber später, daſs dieser Schluſs irrig ist (5).

E. Edlund (6) bespricht den Unterschied zwischen dem *elektrischen Widerstand der Gase* und dem der festen Körper und Flüssigkeiten und erklärt denselben aus der von Ihm verfochtenen unitarischen Elektricitätstheorie, worauf wir hier nicht näher eingehen können. Den Unterschied selbst faſst Er dahin zusammen, daſs bei festen Körpern und Flüssigkeiten auch die geringste elektromotorische Kraft einen Strom erzeugt, die Wärmemenge dem Quadrat der Stromstärke direct, dem Querschnitt des Leiters umgekehrt, ebenso der Widerstand dem Querschnitt umgekehrt, die Spannungsdifferenz zweier Punkte dem Product der Stromstärke und des Widerstands zwischen diesen Punkten direct proportional ist, während dagegen bei den Gasen eine bestimmte Minimalspannung auf den Elektroden

(1) JB. f. 1882, 149. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 129. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 202. — (4) Ann. Phys. [2] **18**, 119. — (5) Ann. Phys. [2] **19**, 544. — (6) Ann. Phys. [2] **15**, 165 (1882); Phil. Mag. [5] **13**, 200; vgl. JB. f. 1882, 154.

vorhanden sein mufs, wenn ein Strom entstehen soll, die Wärmemenge der ersten Potenz der Stromstärke proportional und von dem Querschnitt unabhängig, ebenso der Widerstand vom Querschnitt und die Spannung von der Stromstärke unabhängig ist. Der Folgerung Hittorf's und Becquerel's, dafs der Widerstand der Gase im umgekehrten Verhältnisse zur Stromstärke stehe, widerspricht Edlund und erklärt ihn als unabhängig von derselben.

E. Edlund's (1) Abhandlung über die *Elektricitätsleitung durch verdünnte Luft* ist auch im Phil. Mag. (2) abgedruckt.

V. Strouhal und C. Barus (3) stellten Untersuchungen über den *galvanischen Temperaturcoëfficienten des Stahles, des Stab- und Gufseisens* an, um die Abhängigkeit desselben von der Beschaffenheit und Härte des Materials zu prüfen. Sie gelangten zu dem Endergebnifs, dafs Stahl, Stab- und Gufseisen sich ähnlich wie Legirungen verhalten, bei welchen eine Aenderung der Beschaffenheit und des galvanischen Leitungswiderstandes gleichzeitig eine Aenderung des Temperaturcoëfficienten zur Folge hat, und zwar in der Weise, dafs bei einer Zunahme des Widerstandes der Temperaturcoëfficient in einer gesetzmäfsigen Weise abnimmt. Härtegrad, specifischer Leitungswiderstand und Temperaturcoëfficient des *Stahls* sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Anlafsfarbe resp. Härte	s Mikrohm	α
Glashart	45,7	0,00161
Hellgelb angelassen	28,9	244
Gelb "	26,3	280
Blau "	20,5	330
Hellblau "	18,4	360
Weich	15,9	423

G. de Lucchi (4) bestätigt eine ältere Beobachtung von Beetz, dafs der *elektrische Widerstand des Eisens* in axialer

(1) JB. f. 1882, 154. — (2) Phil. Mag. [5] **15**, 1. — (3) Ann. Phys. [2] **20**, 525. — (4) Ann. Phys. Beibl. **7**, 314.

Richtung sich vermehrt, in äquatorialer Richtung sich vermindert, wenn das Eisen magnetisirt wird. Die Aenderung durch die Magnetisirung beträgt etwa 1/2765. Bezüglich der Versuchsanordnung verweisen wir auf das citirte Referat von G. Wiedemann in den „Beiblättern“.

H. Meyer (1) hat Untersuchungen über den *galvanischen Widerstand des Psilomelan* angestellt, welches Mineral nach F. Braun (2) zu den unipolaren Leitern gehört und dessen Leitungswiderstand, abweichend vom Ohm'schen Gesetz, von der Richtung, Dauer und Intensität des constanten Stromes abhängig ist. Entgegen den Resultaten Braun's konnte Meyer eine Aenderung für den Widerstand des constanten Stromes bei Psilomelanstücken verschiedener Fundorte niemals nachweisen; für gewisse scheinbare Aenderungen, die nur dann sich zeigen, wenn continuirliche und alternirende elektrische Entladungen in derselben Richtung erfolgten, findet Er in der unipolaren Leitungsfähigkeit des Minerals eine befriedigende Erklärung. Auch eine *Schwefelkies*platte und ein *Bleiglanz*krystall zeigten normales Verhalten gegen den galvanischen Strom, entgegen den Beobachtungen Braun's (3), aber in Uebereinstimmung mit denen von Dufet (4). Meyer glaubt, dafs die Verschiedenheit der Resultate in der Natur der Versuchsobjecte begründet sei.

F. Braun (5) hält eine ungeeignete Versuchsanordnung für die Ursache, dafs H. Meyer (oben) seine Beobachtungen über die anomale Leitung des Psilomelan nicht bestätigt findet. Auch das Referat, welches in G. Wiedemann's Werke über „Elektricität“ enthalten ist, veranlafst Braun zu einigen Bemerkungen über die *unipolare Leitung fester Körper*.

Shelford Bidwell (6) untersuchte den Einflufs der Erwärmung auf den *Widerstand von Selenzellen* und fand eine Annahme Moser's, dafs zwischen dem Selen und den mit ihm verbundenen Elektroden ein unvollkommener Contact bestehe,

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 70. — (2) JB. f. 1878, 146. — (3) JB. f. 1874, 188. — (4) JB. f. 1875, 109. — (5) Ann. Phys. [2] **19**, 340. — (6) Phil. Mag. [5] **15**, 31.

welcher besser wird, wenn das Selen durch Erwärmung in Folge der Bestrahlung sich ausdehnt, nicht ganz bestätigt. Die directe Erwärmung der Selenzelle durch eine Gasflamme zeigte, dafs bei einer allmählichen Steigerung der Temperatur über 0° der Widerstand zuerst wuchs und erst späterhin abnahm. Ferner ergab sich, dafs durch eine Alaunlösung filtrirte Strahlen den Widerstand stärker veränderten als die Wärmestrahlen.

J. Probert und A. W. Soward (1) bemerken in einer vorläufigen Mittheilung, dafs das *Leitungsvermögen der Kohle* durch absorbirte Gase beeinflufst wird und sich mit der Natur und Dichte des absorbirten Gases ändert.

S. Bidwell (2) untersuchte die Aenderung des elektrischen *Widerstandes von Kohlencontacten* mit dem Druck, indem Er gekreuzte Kohlenstäbe durch einen belasteten Wagebalken gegen einander prefste und Ströme verschiedener Dichtigkeit den Contact passiren liefs. Vergleichende Beobachtungen mit Wismuthstäben zeigten, dafs bei Metallcontacten im Gegensatz zu Kohlencontacten der durch Steigerung des Druckes verringerte Widerstand bei Verminderung desselben seinen früheren Werth nicht wieder annimmt. Aus diesem Grunde sind Kohlencontacte in Mikrophonen besser zu verwenden als metallische.

G. Foussereau (3) fand, dafs der elektrische *Leitungswiderstand des Glases* durch Härten bedeutend vermindert wird.

Derselbe (4) mafs ebenfalls den *Leitungswiderstand* verschiedener *isolirender Substanzen*, nämlich des *Porzellans*, des *Schwefels* in verschiedenen Modificationen und des festen und flüssigen *Phosphors*.

O. Grotrian (5) hat ausführliche Messungen über das *elektrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze* in wässerigen Lösungen ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind für abgerundete Zahlen des Procentgehaltes der Lösung die Werthe des Leitungsvermögens bei 18°, die zuge-

(1) Chem. News **47**, 157. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 1. — (3) Compt. rend. **96**, 785. — (5) Compt. rend. **96**, 996. — (6) Ann. Phys. [2] **19**, 177.

hörigen Temperaturcoëfficienten und die specifischen Gewichte bei 18⁰ für die *Cadmiumsalze* zusammengestellt. Aufserdem theilen wir die beobachteten Werthe des Leitungsvermögens für *Jodkalium*, *Quecksilberchlorid* und *-bromid* mit :

	P	s_{18}	$k_{18} . 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$		P	s_{18}	$k_{18} . 10^8$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
$CdCl_2$	1	1,0063	51,1	0,0222	K_2CdJ_4	1	1,0065	38,1	0,0235
	5	1,0436	155	0,0218		5	1,0384	146	0,0227
	10	1,0919	224	0,0217		10	1,0808	275	0,0224
	15	1,1443	262	0,0218		15	1,1269	405	0,0218
	20	1,2007	277	0,0228		(20)	1,1770	537	0,0215
	(25)	1,2620	276	0,0239		25	1,2313	682	0,0214
	30	1,3305	262	0,0252		(30)	1,2890	833	0,0211
	(35)	1,4075	237	0,0269		35	1,3557	987	0,0207
	40	1,4878	205	0,0290		(40)	1,4282	1149	0,0203
	(45)	1,5775	168	0,0319		45	1,5065	1315	0,0198
	50	1,6799	127	0,0353					
$CdBr_2$	1	1,0072	33,1	0,0232	$Cd(NO_3)_2$	1	1,0069	' 64,4	0,0226
	5	1,0431	101	0,0226		5	1,0415	269	0,0221
	10	1,0907	152	0,0232		10	1,0869	477	0,0215
	(15)	1,1432	190	0,0236		(15)	1,1360	639	0,0213
	20	1,1991	219	0,0239		20	1,1903	769	0,0212
	(25)	1,2605	239	0,0247		(25)	1,2500	855	0,0213
	30	1,3296	258	0,0258		30	1,3125	891	0,0214
	(35)	1,4052	257	0,0270		(35)	1,3802	883	0,0220
	40	1,4915	251	0,0281		40	1,4590	841	0,0228
	45	1,5467	242	0,0288		(45)	1,5430	766	0,0242
						48	1,5978	703	0,0252
CdJ_2	1	1,0071	19,7	0,0286	$CdSO_4$	1	1,0084	38,6	0,0210
	5	1,0425	56,5	0,0260		5	1,0486	135	0,0206
	10	1,0883	96,4	0,0248		10	1,1026	230	0,0206
	15	1,1392	135	0,0241		(15)	1,1607	302	0,0208
	20	1,1943	172	0,0240		(20)	1,2245	361	0,0214
	(25)	1,2550	206	0,0241		25	1,2950	400	0,0223
	30	1,3228	236	0,0244		(30)	1,3725	405	0,0236
	(35)	1,4000	262	0,0248		(35)	1,4575	395	0,0251
	40	1,4816	281	0,0253		36	1,4743	392	0,0255
	45	1,5741	291	0,0259					
$HgCl_2$	0,229	1,0008	0,41	0,044	$HgBr_2$	0,223	1,0007	0,15	0,038
	1,013	1,0073	1,06	0,0372		0,422	1,0025	0,24	0,032
	5,08	1,0455	3,91	0,0249					
					KJ	1,044	1,0062	68,2	0,0215
						5,00	1,0363	315	0,0207

Zur Messung der Widerstände wurde die Versuchsanordnung von F. Kohlrausch (1) (Wheastone'sche Combination mit Telephon in der Brücke) benutzt.

(1) JB. f. 1880, 154.

R. Lenz (1) hat ausgedehnte Untersuchungen über das *galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen von Jodkalium, Jodnatrium, Jodcadmium, kohlens. Kalium, chroms. Kalium und Pikrinsäure* angestellt. Wird durch R der Widerstand, bezogen auf den der wässerigen Lösung gleich 100, bezeichnet, und ist v der Volumprocentgehalt der Lösung an Alkohol, b eine Constante, so ergiebt sich für Jodkalium- und Jodnatriumlösung bis zu 70 Proc. Alkohol : R = 100 (1 + bv) wo b für KJ gleich 0,03663, für NaJ gleich 0,03434 ist. Ueber 70 Proc. steigt die Curve für KJ schneller. Auch für Pikrinsäure, chromsaures und kohlensaures Kalium ist der Verlauf der Widerstandscurve bis 35 Proc. Alkoholgehalt der gleiche, wie bei KJ und NaJ; über 35 Proc. steigen diese Curven aber schneller. Die Curve für Jodcadmium steigt bis etwa 40 Proc. ebenfalls sanft an, biegt sich dann etwas der Abscissenaxe zu bis etwa 65 Proc. und steigt darauf wiederum stark an. Ferner ergiebt sich, daſs der Einfluſs des Alkoholgehaltes auf den Widerstand von Jodkaliumlösung von dem Salzgehalte derselben fast unabhängig ist. — In einem besonders construirten Apparate bestimmte Lenz weiter die *Ueberführungszahlen* der *Jonen* einiger Lösungen bei der Elektrolyse. Die Tabelle für die alkoholischen Lösungen von Jodcadmium zeigen, daſs die Ueberführungszahl des Jods bei wachsendem Alkoholgehalt anfangs abnimmt, später wieder wächst. Dieſs tritt um so stärker hervor, je salzhaltiger die Lösung ist. Die Ueberführungszahl des Jods in Jodkaliumlösungen ist dagegen von der Stärke und dem Alkoholgehalt der Lösung unabhängig (0,511 bis 0,520). Dasselbe gilt für Kalichromat, dessen Ueberführungszahl im Mittel zu 0,48 bestimmt wurde. — Endlich wurden nach der Methode von Lothar Meyer und Long (2) Diffusionsversuche angestellt, um eventuelle Beziehungen zwischen *Diffusion* und *Leitungswiderstand* zu finden. Für die verschieden concentrirten Lösungen des Jodkaliums, Jodnatriums und Kaliumchromats ergab sich Proportionalität zwischen den Leitungsfähigkeiten und den Diffusions-

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 399. — (2) JB. f. 1880, 69.

geschwindigkeiten. Bei Jodcadmium zeigte sich eine solche Proportionalität nicht. Mit wachsendem Alkoholgehalt nahm die Diffusionsgeschwindigkeit langsam ab und die Abweichung von der Proportionalität wuchs mit zunehmender Concentration. Lenz giebt an, dafs dies vielleicht auf Bildung von complexen Molekülen des Jodcadmiums zurückgeführt werden könne.

W. E. Ayrton und J. Perry (1) untersuchten den *Widerstand* des *elektrischen Lichtbogens*, indem Sie die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bei verschiedenen elektromotorischen Kräften und verschiedenen Abständen bestimmten. Die Versuche lassen es unentschieden, ob die Aenderung der Potentialdifferenz von einer blofsen Widerstandsänderung oder von dem Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft bedingt wird (2).

O. Fröhlich (3) stellte Beobachtungen über den *Widerstand des elektrischen Lichtbogens* an.

W. Webb (4) gab eine Zusammenstellung der Literatur zur *Elektrolyse*.

A. Bartoli (5) legt die Resultate Seiner früheren experimentellen Untersuchungen (6) einer theoretischen Betrachtung über die *Constitution der Elektrolyten* zu Grunde.

H. Jahn (7) folgerte aus dem elektrolytischen Gesetz Faraday's, dafs die Summe aus der zur Zersetzung eines Elektrolyten nöthigen Wärmemenge und der in Calorien ausgedrückten Erwärmung der Zersetzungszelle für alle Elektrolyten eine constante Gröfse ist, wenn die gleiche Intensität des zersetzenden Stromes vorausgesetzt wird. Einige Vorversuche mit Kupfer- und Zinksulfat gaben ziemlich übereinstimmende Zahlen. Jahn beansprucht das „Recht zur ungestörten Fortführung der Versuche in der angedeuteten Richtung“, ohne zu zeigen, dafs dieselben auf neuen Principien basirt sind.

(1) Phil. Mag. [5] **15**, 346. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 154 (Edlund). — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 550. — (4) N. Y. Acad. Ann. **2**, 313. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 27. — (6) JB. f. 1878, 154. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **88**, 385; Ber. 1883, 2449; Monatsh. Chem. **4**, 679; Chem. Centr. 1883, 588, 604.

E. Semmola (1) theilte einen Versuch über die *Elektrolyse* mit. In einem Voltameter werden drei gleiche Platinbleche, die sich in den Ecken eines Dreiecks befinden, als Elektroden benutzt, das eine als positive, das eine oder die beiden anderen als negative Elektrode; dabei scheidet sich in beiden Fällen die gleiche Quantität Wasserstoff an der letzteren ab, wenn der Gesammtwiderstand gleich ist.

Ch. Truchot (2) bestimmte im Anschlufs an eine Untersuchung Berthelot's (3) über die *Grenzen der Elektrolyse* die zur wahrnehmbaren Elektrolyse verschiedener Substanzen nöthigen elektromotorischen Kräfte, indem Er den regulirbaren Strom einer Gramme'schen Maschine zur Zersetzung benutzte, während Berthelot galvanische Elemente anwandte. Die elektromotorische Kraft, welche zur Elektrolyse des angesäuerten Wassers gerade ausreicht, entspricht nach Truchot 34,6 Wärmeeinheiten; *Kaliumsulfat* erfordert 56,1, *Kupfersulfat* 28 Wärmeeinheiten. *Kalium-, Natrium-* und *Magnesiumsulfat* sollen sich bei 16 cal. ohne Gasentwickelung zersetzen. Die Färbung mit Phenolphtaleïn diente als Erkennungsmittel für die Abscheidung von Säure und Alkali.

A. Bartoli (4) macht gegen Berthelot's Abhandlung (5) über die *Grenzen der Elektrolyse* geltend, dafs schon die schwächsten Elektromotoren Lösungen zersetzen, dafs ferner die Gase bei der Wasserzersetzung nicht im gewöhnlichen Zustande sich direct an den Elektroden abscheiden u. s. f.

A. Tribe (6) hat Seine früheren *elektrolytischen Versuche* (7) fortgesetzt. Er bringt Silberplatten u. s. w., die zu den Elektroden senkrecht stehen, zwischen diese und bestimmt die Ausbreitung des chemischen Vorgangs an den Enden derselben. Die neueren Untersuchungen betreffen 1) die Unsymmetrie der elektrischen Entladung, 2) den Einflufs der Stromstärke, Temperatur und der Concentration der Flüssigkeit auf die Aus-

(1) Compt. rend. **96**, 336. — (2) Compt. rend. **97**, 92. — (3) JB. f. 1882, 157. — (4) Ann. Phys. Beibl. **7**, 121. — (5) JB. f. 1882, 157. — (6) Phil. Mag. [5] **15**, 391; **16**, 90, 269, 384. — (7) JB. f. 1881, 98.

dehnung der Elektrification, 3) die Vertheilung der Elektricität auf hohle Conductoren, Platten verschiedener Metalle u. s. w.

N. Slonguinoff (1) beschreibt die *Licht- und Sphäroidalerscheinungen*, welche die *Elektrolyse der Flüssigkeiten* begleiten.

Gouy (2) beobachtete, dafs bei dünnen Elektroden zufolge der Polarisation Bewegungen und Deformationen eintreten, welche besonders stark sind, wenn Gold in salpetersaurem Mangan als negative Elektrode dient.

Die Abhandlung von Berthelot über die *Elektrolyse von Wasserstoffsuperoxyd* (3) ist auch in einem anderen Journal erschienen (4).

W. Tichomirow und A. Lidow (5) theilten *elektrolytische Studien* mit. Läfst man unter Anwendung von Zinkelektroden den Volta'schen Bogen durch Wasser, neutrale oder alkalische Lösungen von Salzen schlagen, so verwandelt sich das *Zink* in Dampf, der in Folge der Abkühlung durch das Wasser als ein höchst feiner Staub niedergeschlagen wird. Dieser Staub kann den bei der Elektrolyse auftretenden Sauerstoff vollkommen zurückhalten und sogar so viel Wasserstoff frei machen, dafs derselbe zu Reductionen benutzt werden kann. — Beim Schmelzen von borsaurem Eisen durch den Volta'schen Bogen in einem Graphittiegel in Gegenwart von Zucker oder Paraffin entsteht *Boreisen* als ein silberähnliches Metall, dessen Härte gröfser ist als die des Stahles, und mit einem Gehalt von 2,66 bis 3,29 pC. Bor. Diese Menge des *Bor* entspricht dem Gehalte an *Kohlenstoff* im Gufseisen, so dafs man es wohl mit einer isomorphen Ersetzung des Kohlenstoffs durch Bor zu thun hat.

L. Naudin und A. Bidet (6) studirten die *Elektrolyse des Chlornatriums* mit besonderer Rücksicht auf technische Zwecke. Die Elektroden befanden sich in entweder in dem gleichen, zur Aufnahme der Kochsalzlösung bestimmten Gefäfs oder in verschiedenen communicirenden Gefäfsen; im ersteren

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 52. — (2) Compt. rend. **96**, 1495. — (3) JB. f. 1882, 159. — (4) Bull. soc. chim. [2] **39**, 146. — (5) Ber. 1883, 2276 (Ausz.). — (6) Bull. soc. chim. [2] **40**, 2.

Falle wurde bei einer Versuchsreihe eine poröse Scheidewand zwischen dieselben gebracht, bei einer anderen nicht. Die Messungen erstreckten sich auf die in bestimmten Zeiten abgeschiedene unterchlorige Säure, das gelöste Chlorgas, das entwickelte Chlorgas und das im zerlegten Chlorid enthaltene Chlor. Die Endergebnisse werden in den folgenden Sätzen zusammengefafst : 1) Die Wiedergewinnung (Rotation) des *Chlors* ist bei Anwendung zweckmäfsiger Apparate und schwacher elektromotorischer Kräfte möglich; 2) die Gesammtmenge des entwickelten activen Chlors wird durch die Art der Stromwirkung beeinflufst. In gewissen Fällen ist dieselbe bei Anwendung derselben elektromotorischen Kraft sechsmal so grofs als in anderen. — Auch

E. Rotondi (1) untersuchte die *elektrolytische Zersetzung von Chlornatrium* mit Rücksicht auf ihre Verwendung in der *Soda*technik unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

A. Lidoff und W. Tichomiroff (2) untersuchten die *Einwirkung des Stromes auf Chlorate,* welche sich unter dem Einflufs der Temperatur bilden, wenn Chlormetalle der ersten Gruppe (KCl, NaCl) elektrolysirt werden. Das erste Product der Elektrolyse sind bekanntlich chlorigsaure Salze. Sie fanden, dafs sich im Maximum bei Anwendung von Kohlenelektroden nur 30 Proc. *Chlorkalium* in Chlorat umwandeln, aus *Chlornatrium* nur 25 Proc. Chlorat; wurde die Einwirkung des Stroms je nach 6 Stunden unterbrochen, so dafs Kaliumchlorat aus der Flüssigkeit auskrystallisiren konnte, so bildete sich bis 37 Proc. des Salzes. Dabei wurden die Kohlenelektroden stark durch Oxydation [es bildet sich wahrscheinlich *Mellogen* (3)] verbraucht. Wenn Metalle als Elektroden benutzt wurden (Pb, Zn, Ag u. a.), so traten dieselben meistens mit in die Reaction und bildeten unlösliche *unterchlorigs. Salze* oder Chloride. Auch Platin wird anfangs durch freies Chlor angegriffen. — Bei der Einwirkung des Stromes auf Kaliumchlorat bildet sich in der Lösung *überchlors. Kalium* und Chlor-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 279 (Ausz.). — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 618 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **39**, 508 (Corresp.); Chem. Centr. 1883, 21 (Ausz.). — (3) Siehe Bartoli und Papasogli, JB. f. 1882, 163.

kalium, und es entsteht reichlich Ozon, wenn eine positive Platinelektrode benutzt wird. Die Reaction der Elektrolyse ist also analog der einfachen Wirkung der Temperatur; nur bildet sich bei der Elektrolyse mehr überchlors. und weniger Chlorkalium. Bei Anwendung von Kohlenelektroden tritt in der Lösung von Chlorat kein Perchlorat auf und es bildet sich kein Ozon, da dieses im statu nascendi auf die Kohle wirkt und deren grofsen Verbrauch verursacht.

N. W. Thomas und E. F. Smith (1) haben *Elektrolysen der Lösungen von Wismuthsulfat und -citrat* angestellt und gefunden, dafs das Wismuth vollständig, ohne Bildung von Oxyd, abgeschieden wird.

L. Schucht (2) gab Notizen über das *elektrolytische Verhalten von Thallium, Indium, Vanadium, Palladium, Molybdän, Selen und Tellur*. *Thallium* wird nicht aus saueren Lösungen des Sulfats und des Nitrats abgeschieden. Die Abscheidung aus neutralen Lösungen ist unvollständig, aus ammoniakalischen und alkalischen Lösungen vollständig. *Indium* scheidet sich aus den Lösungen des Nitrats und aus solchen mit organischen Säuren ab. *Chlorvanadium* wird nicht zersetzt in salzsaurer Lösung, es bildet sich aber Vanadinoxyd. *Palladiumnitrat* liefert sofort Palladium; am positiven Pole tritt in geringem Maſse Oxyd mit rother Farbe auf. Aus der ammoniakalischen Lösung von *Molybdänsäure* wird Molybdänoxyd ausgeschieden. *Selen* wird sowohl aus sauren als alkalischen Lösungen erhalten, ebenso *Tellur*.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) theilten bezüglich der Elektrolyse von *Schwefelsäure* mit, dafs sich aus demselben während mehrerer Tage nach dem Durchleiten des Stromes *Sauerstoff* entwickelt, wenn man Platinblech oder Platinschwamm hineintaucht. Diese Sauerstoffentwickelung wird zweifellos von gebildeter *Ueberschwefelsäure* verursacht.

A. Bartoli und G. Papasogli (4) haben gefunden, dafs eine wässerige Lösung von *Borsäure* durch den Strom von 6 bis 8

(1) Chem. News **48**, 10; Am. Chem. J. **5**, 114. — (2) Chem. News **47**, 209. — (3) Chem. Soc. J. **43**, 345. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 85.

Bunsen'schen Elementen merklich zersetzt wird, während nach Bourgoin (1) dieselbe nichtleitend sein soll. *Schwefelkohlenstoff* und *Benzol* liefsen hingegen selbst bei Anwendung einer sehr starken Batterie und eines Galvanometers von gröfster Empfindlichkeit keinen Durchgang des Stromes bemerken.

E. Rotondi (2) erhielt bei der *Elektrolyse von Pyrogallussäure* in mit Schwefelsäure versetzter Lösung unter den am positiven Pole ausgeschiedenen Producten eine krystallinische Substanz, welche nach der Sublimation ganz den Charakter von *Purpurgallin* zeigte und welche jedenfalls nicht durch directe Oxydation des *Pyrogallols*, sondern aus einem Zwischenproduct entstanden war.

A. Bartoli und G. Papasogli (3) haben Ihre Untersuchungen über die *Elektrolyse mit Kohlenelektroden* fortgesetzt (4). Bei der Elektrolyse von *Flufssäure* in concentrirter Lösung wird eine positive Elektrode von Retortenkohle brüchig ohne viel zu zerfallen; an der negativen Elektrode entwickelt sich wenig Wasserstoff. Bei längerem Durchleiten des Stromes zeigt die positive Elektrode selbst nach langem Auswaschen noch Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor. Eine positive Graphitelektrode disaggregirt sich in kurzer Zeit und zerfällt zu Pulver, in welchem ebenfalls nach dem Auswaschen Fluor gefunden wird. — Bei Lösungen von *Kaliumantimonat* zerfallen positive Elektroden von Retortenkohle und Holzkohle sehr bald und bilden einen in Wasser löslichen Niederschlag; filtrirt, eingedampft und mit HCl behandelt giebt der Zersetzungsrückstand eine Substanz, für welche der Name *Stibiomellogen* eingeführt wird und welche C, H, O und Sb enthält. Eine positive Graphitelektrode zerfällt zu einem schwarzen Pulver, aus welchem ein „Stibiographitoxyd" erhalten wird. — In einer zweiten Untersuchung behandeln Dieselben (5) die Elektrolyse von *Ammoniakwasser*, *Ammoniumsulfat*, *Ammoniumnitrat* u. s. w. Die

(1) JB. f. 1868, 145. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 279 (Ausz.). — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 22. — (4) JB. f. 1882, 168. — (5) Gazz. chim. ital. **13**, 281.

Lösung von Ammoniak in destillirtem Wasser leitet nur bei Zusatz von Kochsalz oder anderer Salze den Strom. Die positiven Elektroden von reiner Retorten- oder Holzkohle zerfallen; der Niederschlag liefert eine dem *Mellogen* ähnliche Substanz, die aber Stickstoff enthält. Graphitelektroden zerfallen in Graphitpulver; bei der Behandlung des Niederschlages wird *Kohlensäure*, *Mellithsäure*, *Benzoësäure* und *Hydrobenzoëcarbonsäure* erhalten. — In einer dritten Abhandlung behandeln Bartoli und Papasogli (1) die Elektrolyse binärer und zahlreicher anderer saurer und salziger Verbindungen, und zwar in dem ersten Theile die Elektrolyse der *Chlorwasserstoffsäure*, der *Chlorüre*, der *Bromwasserstoffsäure*, des *Bromkalium*, der *Jodwasserstoffsäure*, des *Jodkalium*, *Cyankalium*, *Schwefelnatrium* und *Schwefelammonium*; im zweiten Theile die Elektrolyse der Lösungen von *Schwefelsäure*, *Salpetersäure*, *Arsensäure*, *Chromsäure* und vieler Salze dieser Säuren und anderer Verbindungen. Im dritten Theile werden *Analysen des Mellogens* und der aus diesem erhaltenen Producte gegeben. Bezüglich der Resultate dieser Untersuchungen ist zu bemerken, daſs in den Fällen, wo sich an der positiven Elektrode aus Retortenkohle, Holzkohle oder Graphit kein Sauerstoff entwickelt, dieselbe nicht zerfällt und nur wenig an Gewicht verliert. Entwickelt sich aber Sauerstoff an der positiven Elektrode, so zerfällt Retorten- oder Holzkohle, die Lösung des Elektrolyten färbt sich intensiv braun und liefert *Mellogen*; eine Ausnahme bildet nur *schwefligsaures Natrium*; bei Anwendung einer positiven Graphitelektrode wird die elektrolytische Flüssigkeit nicht gefärbt und es bildet sich *Graphitsäure*. Die Zersetzung der Elektroden findet auch bei solchen Substanzen statt, welche den Sauerstoff stark absorbiren, wie *Salpetersäure* und *Pyrogallussäure*. Dieselben (2) haben auch das *Glycerin* mit Kohlen- und Platinelektroden elektrolysirt. Die hauptsächlichsten Producte der Elektrolyse sind: *Acroleïn*, *Trioxymethylen*, *Ameisensäure*, ein schwefelhaltiges *Glycerinderivat* und in geringer Menge eine glucoseartige Substanz,

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 37. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 287.

welche vielleicht das *Methylenitan* von Butlerow ist. Diese Producte bilden sich bei verschiedenen Elektroden, nur in verschiedener Quantität.

C. E. Guillaume (1) veröffentlichte unter dem Titel: *Ueber die elektrolytischen Condensatoren* eine Reihe von ausführlichen Untersuchungen über die *Polarisation der Elektroden* in elektrolytischen Flüssigkeiten, wenn dieselben durch elektromotorische Kräfte geladen wurden, die zur Zersetzung der Flüssigkeiten nicht ausreichten. Er knüpft an die Resultate der Messungen theoretische Betrachtungen, bezüglich welcher das Referat von G. Wiedemann zu vergleichen ist (2).

E. H. Hall (3) berichtigte einige frühere Angaben (4) über die *magnetische Ablenkung des Stromes in verschiedenen Metallen* und theilte weitere Beobachtungen an magnetischen Metallen mit.

Ueber die theoretische Bedeutung der elektrochemischen Figuren Guébhard's (5) hat sich zwischen Diesem (6) und W. Voigt (7) eine lebhafte Discussion entsponnen. Auf diese Stromfiguren beziehen sich auch mehrere Arbeiten von C. Decharme (8) über eine Analogie zwischen den elektrochemischen und hydrodynamischen Ringen und die Polemik A. Ledieu's (9) gegen Diesen.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

E. Hughes (10) machte vorläufige Mittheilungen über eine *Theorie des Magnetismus* auf Grundlage neuer Experimentaluntersuchungen. Die gegebenen Ausführungen lassen nicht erkennen, worin das Neue dieser Theorie besteht.

(1) Arch. ph. nat. [3] **9**, 121; **10**, 495. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 406. — (3) Sill. Am. J. [3] **25**, 215; Phil. Mag. [5] **15**, 341. — (4) JB. f. 1881, 104. — (5) JB. f. 1882, 164, 165. — (6) Ann. Phys. [2] **18**, 366; **20**, 684. — (7) Ann. Phys. [2] **19**, 183. — (8) Compt. rend. **95**, 87, 1278; Ann. chim. phys. [5] **28**, 198; **29**, 404. — (9) Compt. rend. **96**, 98. — (10) Chem. News **47**, 63.

R. H. M. Bosanquet (1) versuchte der *Theorie des Magnetismus* neue Grundlagen zu geben, indem Er Faraday's Analogie zwischen Magnetismus und Elektricität verfolgte. Nach der neuen Theorie ist dasjenige, was bisher Intensität des magnetischen Feldes genannt wurde, der Quotient aus einer magnetomotorischen Kraft und einem Widerstande. Die Vorstellung einer magnetisirenden Kraft wird verlassen, an ihre Stelle tritt die magnetische Induction in Luft oder einem anderen Medium, und diese wird betrachtet als die Wirkung einer magnetomotorischen Kraft in einem Kreise von magnetischem Widerstand. Die magnetomotorische Kraft eines Magneten entspricht der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes und läfst sich wie diese durch eine Potentialdifferenz darstellen; der magnetische Widerstand ist eine lineare Gröfse. — Wenn ein Stahlmagnet in eine Anzahl (n) kleinerer Magnete zerschnitten wird, so wird der magnetische Widerstand geändert, indem zu dem inneren Widerstande derjenige der Luft an den 2 n Enden hinzutritt; dagegen bleibt die magnetomotorische Kraft dieselbe. Es ändert sich also die magnetische Induction, so dafs eine Galvanometernadel durch die n Theilmagnete weniger abgelenkt wird als durch den ganzen Magneten. Diese Thatsache wird zur Stütze der neuen Theorie experimentell verfolgt (übrigens läfst sie sich auch durch die älteren Anschauungen leicht erklären *Es.*).

Mascart (2) beschrieb eine neue Form des *Erdinductors*, welche eine einfache Handhabung des Apparates zur *Messung der Inclination* der Magnetnadel gestattet.

W. F. Barrett (3) führte neue Zeugnisse für die vielfach bestrittene *Lichtentwickelung im magnetischen Felde* an. Zwei unverdächtige Personen, mit denen die Versuche unter gehörigen Vorsichtsmafsregeln unternommen wurden, sahen einen schwachen Lichtschimmer zwischen den Polen eines Elektromagneten jedesmal, wenn der Strom geschlossen wurde.

(1) Phil. Mag. [5] 15, 205, 257, 309. — (2) Compt. rend. 97, 1191. — (3) Phil. Mag. [5] 16, 270.

A. Gray (1) beschrieb verschiedene Methoden zur *Bestimmung der Intensität eines kräftigen magnetischen Feldes* in absolutem Maſse, deren Details sich unserer Berichterstattung entziehen.

J. A. Ewing (2) fügte früheren Mittheilungen (3) noch einige Bemerkungen über die *Coërcitivkraft und die magnetische Empfänglichkeit* von Eisen und Stahl hinzu.

E. Warburg (4) erhob Prioritätsansprüche gegenüber Ewing.

R. Shida (5) gab eine ausführliche Darstellung Seiner Bestimmungen der *magnetischen Empfänglichkeit* und des Maximums der Magnetisirung in absolutem Maſse.

W. E. Ayrton und J. Perry (6) haben vier gleiche Eisenstäbe in verschiedener Weise mit gleichen Drähten umwunden, um zu sehen, bei welcher Art der Umwickelung der gleiche Strom den kräftigsten Magnetismus hervorbringe. Bei Nr. 1 war der Draht über die ganze Länge gleichmäſsig vertheilt, bei 2 an beiden Enden konisch gewickelt, bei 3 über die eine Hälfte des Stabes gleichmäſsig vertheilt, bei 4 über die eine Hälfte nach dem Ende zu konisch gewickelt. Nr. 1 wirkte in gröſserer Entfernung am stärksten, 3 in der Nähe, 2 ähnlich wie 3; bei dem Magnet 4 ist die Kraft mehr gegen das umwundene Ende concentrirt.

H. Meyer (7) untersuchte den *Magnetismus stark gestreckter Stahlcylinder*, um die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der magnetisirenden Kraft bei sehr schwachen Kräften festzustellen. Er gelangte dabei zu folgenden Sätzen : Die Magnetisirungsfunction hat für eine verschwindende magnetisirende Kraft einen positiven Werth; sie wächst anfangs mit der Kraft; sie nimmt für schwache magnetisirende Kräfte mit der Temperatur zu. Nicht bei allen Stahlsorten nimmt die Magnetisirungs-

(1) Phil. Mag. [5] **16**, 144. — (2) Phil. Mag. [5] **16**, 381. — (3) JB. f. 1882, 166. — (4) Phil. Mag. [5] **15**, 246. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 404; siehe JB. f. 1882, 166. — (6) Phil. Mag. [5] **15**, 397. — (7) Ann. Phys. [2] **19**, 233.

function ab, wenn die Härte steigt. Der Thomson'sche Satz, nach welchem das von denselben Kräften in der Gewichtseinheit ähnlich geformter Stäbe inducirte Moment dasselbe sein soll, gilt nur für Eisen, nicht aber für Stahl. — Ferner bestimmte Meyer die *Magnetisirungsfunction des Nickels* zu k = 2,24 für eine magnetisirende Kraft f = 3,096. In einer zweiten Abhandlung (1) veröffentlichte Derselbe ausführlichere Untersuchungen über die *Abhängigkeit der Magnetisirungsfunction von der Härte des Stahles*.

A. von Waltenhofen (2) bemerkt zu den vorhergehenden Abhandlungen von H. Meyer, daſs er bereits vor 20 Jahren zu denselben und sogar zu präciseren Resultaten, die *Magnetisirungsfunction des Stahles* betreffend, gelangt sei (3).

C. Fromme (4) veröffentlichte im Anschluſs an frühere Arbeiten (5) *magnetische Experimentaluntersuchungen*. Aus den Resultaten können wir nur wenige Sätze hervorheben: Der Unterschied des permanenten Momentes nach langsamem Absinken der magnetisirenden Kraft (PM_s) und demjenigen bei raschem Absinken der magnetisirenden Kraft (PM_r) ergiebt sich um so gröſser, je mehr in dem Körper die Querwirkung die Längswirkung überwiegt. Wenn die Länge des Körpers im Vergleich zu seiner Dicke sehr groſs ist, verschwindet der Unterschied $PM_s - PM_r$ gänzlich. Eine Vergröſserung der Querwirkung wird durch Verminderung der Länge oder durch Vergröſserung der Dicke oder auch durch eine Zusammenfügung mehrerer Stäbe oder Drähte erreicht. Der Stahl zeigt ein continuirliches Anwachsen von $PM_s - PM_r$ mit der magnetisirenden Kraft; beim Eisen hängt diese Differenz in complicirterer Weise von der Gröſse der Kraft ab. Die Differenz $PM_s - PM_r$ hat Maxima und Minima, deren Zahl sich bei groſsen Kräften mit steigendem Dimensionenverhältniſs des Körpers ergiebt. Zum Schluſs wird der Einfluſs des Extrastromes auf den Unterschied von PM_s und PM_r erörtert und verneint.

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 849. — (2) Ann. Phys. [2] **20**, 835. — (3) JB. f. 1863, 734. — (4) Ann. Phys. [2] **18**, 442. — (5) JB. f. 1879, 247, 1096.

V. Strouhal und C. Barus (1) haben den *Einflufs der Härte des Stahles auf dessen Magnetisirbarkeit* und den Einflufs des Anlassens auf die *Haltbarkeit der Magnete* eingehend studirt. Sie gelangten dabei zu dem praktisch wichtigen Resultat, dafs bei kurzen Magneten der gröfstmögliche Magnetismus erzielt werden kann, wenn sie glashart sind; bei sehr gestreckten ist die Magnetisirbarkeit am gröfsten, wenn sie weich sind. Da aber glasharte Magnete sehr empfindlich gegenüber Temperatureinwirkungen sind, ist ihr Gebrauch zu wissenschaftlichen Zwecken nicht zu empfehlen. Für die Herstellung möglichst haltbarer Magnete soll man den bei gewöhnlicher Temperatur gut gehärteten Stahlstab lange Zeit in Wasserdampf bringen, so dafs er den der Temperatur 100° ensprechenden Grenzzustand der Härte annimmt, ihn dann bis zur Sättigung magnetisiren und darauf wieder etwa 5 Stunden lang dem Wasserdampf aussetzen.

J. Borgmann (2) untersuchte die Ursache der *Erwärmung des Eisens bei der* stetig unterbrochenen *Magnetisirung*. Die zahlreichen älteren Versuche über diese Erwärmung lassen noch den Zweifel übrig, ob dieselbe eine unmittelbare Folge der Magnetisirung ist, oder als Folge einer Entwickelung der Inductionsströme in der Masse des Eisens beim unterbrochenen Magnetisiren desselben angesehen werden mufs. Um diese Frage zu entscheiden, stellte Borgmann Versuche gleichzeitig mit eisernen und kupfernen Röhren an, von gleichen Dimensionen und unter gleichen Bedingungen. Diese Röhren befanden sich in Glasgefäfsen, um die Erwärmung der Luft in ihrer Umgebung messen zu können; die Glasgefäfse wurden mit Magnetisirungs- und diese mit Inductionsspiralen umgeben. Den Wechselstrom lieferte eine Gramme'sche Maschine, welche mit besonders eingerichteten durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzten Commutatoren verbunden war. — Zahlreiche Versuche ergaben keine Erwärmung der Kupferröhren, woraus man schliefsen darf, dafs die Erwärmung des Eisens nicht lediglich eine Folge der In-

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 621, 662. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 721.

ductionsströme ist. — Bei Eisen, welches wiederholten Magnetisirungen unterworfen war, änderte sich die abgegebene Wärmemenge proportional der Zahl der Unterbrechungen des Stromes per Secunde und wuchs fast proportional der Zunahme des Quadrats des temporären Magnetismus. — Auch

E. Warburg und L. Hönig (1) haben die *Wärmeproduction bei der Magnetisirung* des Eisens eingehend untersucht. Warburg unterscheidet drei Ursachen der Wärmeerzeugung: die erste besteht in der gegen die Coërcitivkräfte geleisteten Arbeit, sie producirt die magnetische Frictionswärme; die zweite liegt in den Inductionsströmen, welche in der Masse des Eisens bei dem Wechsel der magnetisirenden Kraft entstehen, die dritte besteht in der Veränderlichkeit der Magnetisirungszahl mit der Temperatur (2). Die Untersuchungen der beiden Experimentatoren beziehen sich demgemäfs auf die beiden Aufgaben, erstens die Wärmeproduction bei der Magnetisirung in drei Theile zu zerlegen, welche den drei Ursachen entsprechen, und zweitens die magnetischen Frictionswärmen bei endlicher und unendlich kleiner Geschwindigkeit in dem Wechsel der magnetisirenden Kraft zu vergleichen. Bezüglich der Details der Untersuchung müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen; die Resultate derselben sollen nicht als abschliefsende betrachtet werden.

E. Stracciati (3) leitete aus zahlreichen Versuchen mathematische Formeln für den zeitlichen Verlauf der *Entmagnetisirung des Eisens* ab und untersuchte die Verzögerung, welche die Entmagnetisirung durch die in der Eisenmasse erzeugten Inductionsströme erfährt.

W. F. Barrett (4) fand durch feinere Messungen Seine bereits 1874 gemachten Beobachtungen (5), dafs die magnetischen Metalle mit Ausnahme des *Nickels* eine *Verlängerung beim Magnetisiren* erfahren, bestätigt. Der genauere Apparat zeigte sogar eine Verkürzung des Nickels. Ferner fand Barrett,

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 814. — (2) Siehe JB. f. 1882, 166 (Ewing). — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 550. — (4) Ann. Phys. Beibl. **7**, 201. — (5) JB. f. 1874, 145.

dafs eine Temperaturerhöhung bis zu 50° auf die Verlängerung des Kobalts und Eisens beim Magnetisiren kaum einen Einflufs hat; beim Nickel wird die Verkürzung auf $^3/_4$ ihres früheren Werthes reducirt.

Th. Wilm (1) theilte Beobachtungen über die *magnetische Eigenschaft von Platinerzen* uralischen Ursprungs mit.

Franz Stenger (2) veröffentlichte eine Untersuchung über das *Verhalten des Kalkspathes im homogenen magnetischen Felde,* welche ausschliefslich theoretische Interessen verfolgt.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Die Abhandlung von W. Siemens (3) über das *Leuchten der Flamme* ist auch in die Annalen der Physik übergegangen (4).

Unter dem Titel : *Leuchten nichtleuchtender Gasflammen* bringen Chem. News einen Bericht über die obigen Untersuchungen von W. Siemens (5).

W. Hittorf (6) bemerkt zu dieser Abhandlung, dafs Er die von Siemens besprochenen Thatsachen schon früher (7) ausführlich beschrieben und gewürdigt habe, und macht auf einen einfachen Versuch von Wedgwood aufmerksam, welcher das Nichtleuchten der Luft in der Temperatur der Glühhitze demonstrirt.

Abney und Festing (8) haben Untersuchungen über die *Strahlung elektrischer Lampen* angestellt mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Strahlung, Energie und Temperatur.

O. E. Meyer (9) zeigte, dafs das *Licht der elektrischen Glühlampe* im Verhältnifs zum Sonnenlicht eine röthlichgelbe

(1) Ber. 1883, 664. — (2) Ann. Phys. [2] **20**, 304. — (3) JB. f. 1882, 170. — (4) Ann. Phys. [2] **18**, 311. — (5) Chem. News **47**, 299. — (6) Ann. Phys. [2] **19**, 73. — (7) JB. f. 1879, 140. — (8) Phil. Mag. [5] **16**, 224. — (9) Ann. Phys. Beibl. **7**, 768.

Färbung hat, indem Er das Verhältniſs der Intensität des ersteren mit derjenigen des letzteren für verschiedene Spectralfarben verglich. Die Intensität im Gelb als gleich vorausgesetzt, ergab sich das Verhältniſs zwischen Glühlampe und Sonne :

im	Roth,	Gelb,	Grün,	Blaugrün,	Blau,	Violett,
	1,48,	1,00,	0,62,	0,29,	0,21,	0,17.

A. W. Soward (1) gab einige Notizen über die *Farbe der Cyanogenflamme.*

A. Crova (2) beschrieb ein *Spectrophotometer.*

G. Krech (3) berichtete über *photometrische Untersuchungen* mittelst eines Apparates, der zwei Kalkspathrhomboëder enthielt. Durch ein polarisirendes Nicol fiel ein Lichtbündel B senkrecht auf die Vorderfläche eines dicken Kalkspathrhomboëders R_I; die von der Hinterfläche desselben getrennt ausgehenden Theilbündel B_o und B_e konnten unabhängig von einander durch die zu untersuchenden Medien geleitet werden. Ein Rhomboëder R_{II} von gleicher Dicke, dessen Hauptschnitt unter 180° gegen den von R_I gestellt worden war, vereinigte B_o und B_e wieder zu einem Bündel, das aus den beiden auf einander senkrecht polarisirten B_{oo} und B_{ee} bestand. Durch Drehen des Nicols konnten beide auf gleiche Intensität gebracht, aus dem Drehungswinkel aber die Einwirkung der in B_o und B_e eingeschalteten Substanzen auf die Intensität des Lichts bestimmt werden. Die Untersuchung der Gleichheit geschah mittelst eines zusammengesetzten Polariskopes.

J. Violle (4) untersuchte die *Strahlung des geschmolzenen Silbers* im Moment seines Erstarrens mittelst der Thermosäule. Die Messungen wurden begonnen bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur und fortgesetzt, während die erstarrende Decke von dem Rande aus vorschreitet, bis zur völligen Erstarrung. Dabei nahm die Gesammtstrahlung zuerst ab, stieg dann wieder zufolge einer Ueberschmelzung, blieb

(1) Chem. News **47**, 140 (Corresp.). — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 556. — (3) Ann. Phys. Beibl. **7**, 529. — (4) Compt. rend. **96**, 1033.

während des Starrwerdens constant und stieg darauf wieder, bis es nach der Erstarrung schnell fiel. Das zweite Ansteigen rührt davon her, dafs das feste Silber ein gröfseres Strahlungsvermögen besitzt, als das geschmolzene.

N. Piltschikoff (1) gab einen Apparat zur *Bestimmung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten* mittelst flüssiger Linsen an. Zwei gleiche concav-convexe Linsen, welche ihre concaven Flächen einander zukehren, schliefsen einen Hohlraum ein, der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Aus dem Radius der concaven Oberflächen, einer Constanten, die von der Entfernung eines leuchtenden Punktes von dem System abhängt, und der Lage des zugehörigen Bildes läfst sich alsdann der Brechungsexponent der Flüssigkeit nach einer einfachen Formel berechnen. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers und durch Controlversuche geprüft.

C. Christiansen (2) empfahl, zur *Messung des Brechungsverhältnisses gefärbter Flüssigkeiten* Flüssigkeitsprismen mit sehr kleinem brechendem Winkel anzuwenden. Um die Anwendbarkeit der Methode darzuthun, wurden Versuche mit *Wasser, Alkohol, Terpentin* und *Terpentinöl* mitgetheilt; die Resultate einer ausführlichen Messung der Brechung des *übermangans. Kali's* wurden mit denjenigen Kundt's (3) verglichen.

E. Sarasin (4) hat in Fortsetzung früherer Untersuchungen (5) die *Brechungsexponenten des Flufsspaths* nach der Methode der kleinsten Ablenkung gemessen. Das Prisma aus Flufsspath hatte einen brechenden Winkel von 60°4′55″. Bei der Beobachtung der ultravioletten Strahlen des Spectrums wurde das Ocular des Fernrohres durch ein fluorescirendes Ocular ersetzt. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen mit letzterem durch ein Sternchen bezeichnet.

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 189. — (2) Ann. Phys. [2] 19, 257. — (3) JB. f. 1881, 189. — (4) Compt. rend. 97, 850. — (5) JB. f. 1882, 191.

Strahl	Wellenlänge λ	Brechungsindex	Strahl	Wellenlänge λ	Brechungsindex
A	760,40	1,431009	Cd 17	274,67	1,459576
a	718,36	1,431575	18	257,13	1,464760
B	686,71	1,431997	23	231,23	1,475166
D	589,20	1,433937	24	226,45	1,477622
F	486,074	1,437051	25	219,35	1,481515
h	410,12	1,441215	26	214,41	1,484631
H	396,81	1,442137	Zn 27	209,88	1,487655*
Cd 9	360,90	1,445350	28	206,10	1,490406*
10	346,55	1,446970	29	202,43	1,493256*
11	340,15	1,447754	Al 30	198,81	1,496291*
12	325,25[1])	1,449871	31	193,1[1])	1,502054*
Hauptl. von Mg	279,75[1])	1,458402	32	185,6[1])	1,509404*

[1]) Mittlere Wellenlänge des mehrfachen Strahles.

G. Quincke (1) hat die *Aenderung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck* gemessen. Die dazu benutzte Untersuchungsmethode ist im Wesentlichen diejenige von Jamin (2), welcher zuerst zeigte, daſs der Brechungsindex von Wasser zunimmt, wenn dasselbe comprimirt wird. Die Aenderung des Brechungsindex wird gemessen durch die Verschiebung von Interferenzstreifen. Aus der beobachteten Verschiebung y bei einer Versuchsröhre von D mm Länge und einer Druckänderung p läſst sich die Streifenverschiebung y für eine Rohrlänge von 1000 mm und 760 mm Druck berechnen. In der folgenden Tabelle für die Aenderung des Brechungsindex von *Wasser* ist y zusammengestellt mit den Brechungsindices für die Temperatur τ^0 bei der Beobachtung, wie sie sich nach van der Willigen (3) ergeben, und den Wellenlängen der Frauenhofer'schen Linien in Luft nach den Messungen von Ångström. Die optischen Versuche gestatten eine einfache Berechnung der *Compressibilität der Flüssigkeiten*, wenn man bestimmte Annahmen über die Constanz des specifischen Brechungsvermögens macht. Die Coëfficienten der Compressibilität erhalten verschiedene Werthe μ_a, μ_b, μ_c, je nachdem man setzt $\frac{n-1}{d}$ = const. oder $\frac{n^2-1}{d}$ = const. oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

(1) Berl. Acad. Ber. 1883, 409; Ann. Phys. [2] 19, 401. — (2) JB. f. 1857, 113. — (3) Vgl. JB. f. 1868, 121.

$\frac{1}{d}$ = const.; dieselben sind ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.

Frauenhofer-sche Linie	Streifen-verschiebung y	Temperatur τ^0 C	Brechungs-exponent n	Wellen-länge in Luft $\lambda \cdot 10^6$	Compressibilität, berechnet		
					$\mu_a \cdot 10^6$	$\mu_b \cdot 10^6$	$\mu_c \cdot 10^6$
	φ				Vol.	Vol.	Vol.
C	22,55	20,40°	1,3311	656,2	44,69	50,12	40,60
D	25,72	20,42	1,3330	589,2	45,51	52,00	41,31
E	28,92	19,60	1,3358	526,9	45,48	51,95	41,22
F	31,59	18,12	1,3374	486,1	45,52	52,08	41,26
G	35,32	19,41	1,3406	430,7	44,66	51,16	40,40
D	26,38	20,00	1,3331	589,2	46,59	53,24	42,29
b	28,88	17,50	1,3360	517,5	44,47	50,87	40,30

Jamin fand für mittleres weifses Licht von $\lambda \cdot 10^6 = 550{,}5$ mm: $y = 26{,}44\ \varphi$ oder $27{,}05\ \varphi$, je nachdem das Wasser lufthaltig oder luftfrei war. Die berechneten Werthe von μ_a stimmen mit direct beobachteten:

$\mu \cdot 10^6 = 46{,}15$ Vol. bei 18° (Grassi)
46,53 „ „ 22,9° (Quincke)

sehr gut überein; während μ_b zu grofse, μ_c zu kleine Werthe liefert. Auch die Untersuchung anderer *Flüssigkeiten* führt zu der Annahme, dafs bei constanter Temperatur und verschiedenem Druck $\frac{n-1}{d}$ = const. ist. Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Aenderung des Brechungsindex für die D-Linie.

Flüssigkeit	y	Temp.	n	Compressibilität			
				beob.	berechnet		
				μ	μ_a	μ_b	μ_c
	φ			Vol.	Vol.	Vol.	Vol.
Glycerin	18,17	20,53°	1,4689	25,09	22,81	27,14	19,60
Rüböl	46,24	20,3	1,4753	59,61	57,30	68,30	49,08
Mandelöl	45,42	17,0	1,4720	55,19	56,67	67,46	48,59
Olivenöl	46,47	20,5	1,4690	63,32	58,34	69,42	50,09
Wasser	26,02	20,42	1,3330	46,14	46,04	52,60	41,78
Schwefelkohlenstoff	73,89	15,0	1,6710	62,62	64,88	81,17	50,80
Terpentinöl	66,56	19,7	1,4712	79,14	77,76	92,56	66,68
Steinöl	61,07	19,4	1,4484	74,58	74,96	88,72	64,94
Alkohol	61,53	20,18	1,3616	101,41	100,2	115,4	89,84
Aether	86,96	18,0	1,3537	142,65	144,83	166,6	130,4

Benzol zeigte ein unregelmäfsiges Verhalten; Versuche mit Glasstreifen führten nicht zu exacten Resultaten.

G. Quincke (1) hat ferner nach der bei der oben besprochenen Untersuchung angewandten Methode die *Aenderung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch elektrische Kräfte* studirt. Die Flüssigkeiten befanden sich in besonders construirten Apparaten, den „elektrischen Flüssigkeitscondensatoren" zwischen Metallelektroden, so dafs sie wie das Glas einer Leydener Flasche elektrisirt werden konnten. Die Versuche zeigten : 1) dafs bei derselben Flüssigkeit bald eine Zunahme, bald eine Abnahme des Brechungsexponenten durch elektrische Kräfte zu bemerken ist; 2) dafs bei längerer Einwirkung der elektrischen Kräfte eine Abnahme des Brechungsexponenten eintritt, die einer Temperaturerhöhung von 0,0001° bis 0,1° C. entspricht, und mit der Potentialdifferenz der Elektroden und der Zähigkeit der Flüssigkeit zunimmt.

J. Chappuis und Ch. Rivière (2) prüften das Gesetz von Biot und Arago, nach welchem die *Brechungsindices der Gase* unabhängig vom Druck sind, bei Anwendung sehr grofser Compressionen. Als Gefäfs für die Gase diente ein prismatisch durchbohrter Stahlblock, der durch Glasplatten geschlossen wurde. Die Untersuchung geschah nach der Interferenzmethode von Jamin. Die folgenden Zahlen stellen einige Beobachtungen mit Natriumlicht bei 24 bis 36 Atmosphären Druck dar; n bedeutet die Zahl der Streifen, die bei Anwendung eines Rohres von 1 m Länge bei einer Drucksteigerung um 1 m Quecksilber das Fadenkreuz passiren würden :

Anfängl. Druck	Enddruck	Zahl d. Streifen	n
24,5 atm	28,5 atm	335	0,550
28,5 „	32,5 „	311	0,510
32,5 „	36,5 „	338	0,555

Temperatur 22°.

Aus dem Werthe 1,000271 für den Brechungsindex der Luft bei 22° würde sich n = 0,556 ergeben.

H. Dufet (3) bestimmte die *Veränderung der Brechungs-*

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 773 (elektrische Untersuchungen IX). — (2) Compt. rend. **96**, 699. — (3) Compt. rend. **96**, 1221.

exponenten von Wasser und Quarz bei Temperaturänderungen. Glas von St.-Gobain ändert sein Brechungsvermögen nach Beobachtungen von Fizeau und Baille nicht merklich mit der Temperatur; dasselbe wurde deshalb benutzt, um die Aenderung des Brechungsindex des Wassers festzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke daneben noch zwei directe Messungen mit verschiedenen Prismen gemacht. Die folgende Tabelle enthält die Werthe von $\frac{dn}{dt}$ (multiplicirt mit 10^7), welche sich für Wasser als Mittel aus den directen Bestimmungen und aus der Untersuchung des Glases von St.-Gobain in Wasser ergaben, ferner die Aenderungen des Brechungsverhältnisses von Quarz gegen Wasser und in der dritten Reihe die Differenzen, welche die Aenderungen des Brechungsindex von Quarz darstellen.

Temperatur	40°	38°	36°	34°	32°	30°	28°	26°	24°	22°	20°
I) Wasser	1467	1421	1377	1330	1281	1229	1176	1122	1060	994	918
II) Quarz	1418	1381	1337	1288	1234	1177	1118	1058	999	939	873
III) Differenz II-I	49	40	40	42	47	52	58	64	61	55	45.

Die Zahl, welche als Mittelwerth für die Aenderung des ordentlichen Brechungsindex von Quarz erhalten wurde, ist — 0,0000050, während Fizeau — 0,0000055 gefunden hatte.

W. Johst (1) maſs die Dichten und *Brechungscoëfficienten der Gemische von Anilin und Alkohol*, um zu untersuchen, welcher der drei oft erwähnten Ausdrücke für die Refractionsconstante:

I) $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$, II) $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$, III) $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$

sich als den zulässigen darstellt. Bei Anwendung des Ausdruckes I ergaben sich erhebliche Differenzen mit den Beobachtungen; II lieferte zu groſse, III zu kleine Werthe für den Brechungsindex des Gemisches. Johst fand, daſs die Formeln $\frac{\sqrt{n-1}}{d} = \text{const.}$ und $\frac{n-1}{n+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$ Seinen Beobachtungen in mancher Beziehung besser entsprechen.

(1) Ann. Phys. [2] **20**, 47.

J. Kanonnikow (1) hat die Gültigkeit des Landolt-Brühl'schen (2) Gesetzes über das *Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen,* welche bisher nur für flüssige Substanzen constatirt war, auch für Lösungen fester Körper nachgewiesen. Die zunächst mit wässerigen Chloralhydrat- und Rohrzuckerlösungen angestellten Beobachtungen ergaben das Resultat, daſs die Concentration der Lösungen keinen merklichen Einfluſs auf das Brechungsvermögen des gelösten Stoffes ausübt. Auch die Natur des Lösungsmittels erwies sich ohne jeden Einfluſs. Kanonnikow schlieſst aus Seinen zahlreichen Versuchen, daſs jede Aenderung des physikalischen Zustandes das Lichtbrechungsvermögen eines Körpers unverändert läſst. Die mitgetheilten Resultate beziehen sich auf I) gesättigte und II) ungesättigte Verbindungen der *Fettreihe*, III) *aromatische* Stoffe, IV) zu den *Terpenen* und *Campher*arten gehörende Verbindungen.

R. Nasini's Untersuchungen über die *Atomrefraction des Schwefels* (3) sind auch in der Gazz. chim. ital. veröffentlicht worden (4).

O. Bernheimer und R. Nasini (5) theilen in einer Notiz über die Beziehungen zwischen dem *Brechungsvermögen und der chemischen Constitution* organischer Verbindungen mit, daſs Sie die Regel von Brühl (6), nach welcher die Verbindungen mit einer doppelten Bindung das doppelte, diejenigen mit zwei Doppelbindungen das vierfache und die Benzolderivate das sechsfache molekulare Brechungsvermögen der Normalverbindungen besitzen, nicht bestätigt gefunden haben. Die Prüfung der Brühl'schen Regel wurde mit Zugrundelegung der Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ ausgeführt. Die unter der Voraussetzung $\frac{n-1}{d}$ = const. berechnete Molekularrefraction für die

(1) Ber. 1883, 950, 3047 (Ausz.); J. pr. Chem. [2] 27, 362; Bull. soc. chim. [2] 40, 184 (Corresp.). — (2) JB. f. 1882, 170 f. — (3) JB. f. 1882, 172. — (4) Gazz. chim. ital. 13, 296. — (5) Gazz. chim. ital. 13, 317. — (6) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180; f. 1881, 114.

Derivate von *Naphtalin*, *Bromnaphtalin*, *Dimethylnaphtalin*, *α-Naphtolmethyläther* ist um 14 kleiner als die beobachtete, während sie nach der Regel von Brühl nur um 10 kleiner sein soll. Beim *Anethol* ist die gefundene Refraction um 4 gröfser als die berechnete; bei *Styrol* trifft dagegen die Regel zu. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

H. Schröder (1) hat Seine Untersuchungen über die *Abhängigkeit der Molekularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution*, welche Ihn zur Einführung des *Refractions-Sterengesetzes* veranlafste, mit Zugrundelegung der Lorenz'schen Constante (2) fortgesetzt. Ueber den wesentlichen Inhalt dieser Untersuchungen haben wir früher ausführlich berichtet (3).

W. C. Röntgen (4) untersuchte die *durch elektrische Kräfte erzeugte Aenderung der Doppelbrechung des Quarzes* und gelangte dabei zu den folgenden Resultaten: die Doppelbrechung des Quarzes nimmt zu, wenn demjenigen Ende einer Nebenaxe *positive* Elektricität zugeführt wird, welches durch einen in der Richtung dieser Nebenaxe wirkenden Druck *negativ* elektrisch wird, und zugleich dem anderen Ende *negative* Elektricität zugeführt wird. Die Doppelbrechung nimmt dagegen ab, wenn die Vertheilung der Elektricitäten die entgegengesetzte ist. Elektrostatische Kräfte, welche in der Richtung der Hauptaxe wirken, verändern die optische Elasticität in keiner Richtung merklich; beeinflussen also die Doppelbrechung nicht.

A. Kundt (5) hat ebenfalls die *Veränderung der Doppelbrechung durch elektrische Kräfte beim Quarz* untersucht. Er gelangt im Allgemeinen zu denselben Resultaten wie Röntgen, führt dieselben aber auf Contractionen und Dilatationen im Krystall zurück, indem Er an die Arbeiten von Friedel (6) und Curie (7) anknüpft. Man vergleiche übrigens die Referate über die Thermo-, Actino- und Piëzoëlektricität des Quarzes, S. 198 f.

(1) Ann. Phys. [2] **18**, 148. — (2) Siehe Landolt, JB. f. 1882, 170. — (3) JB. f. 1882, 174. — (4) Ann. Phys. [2] **18**, 213, 534; **19**, 319; Phil. Mag. [5] **15**, 132; **16**, 96. — (5) Ann. Phys. [2] **18**, 228. (6) JB. f. 1880, 175. — (7) Daselbst, 3.

H. Brongersma (1) zeigte im Anschluſs an frühere Untersuchungen über die *Doppelbrechung des Glases und Schwefelkohlenstoffs unter elektrischem Einfluſs* (2), daſs durch die Einwirkung eines sehr starken Elektromagnets auf eine Flasche mit Schwefelkohlenstoff, in welcher zwei 8,5 mm groſse, durch eine Holtz'sche Maschine elektrisirte Kugeln einander gegenüberstehen, die durch die diëlektrische Polarisation des Mediums bedingten Erscheinungen, abgesehen von der hinzutretenden Drehung der Polarisationsebene, wegen deren das analysirende Nicol gedreht werden muſs, nicht geändert werden. Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene wird indessen durch die Elektrisirung ein wenig verringert.

G. Quincke (3) hat im Anschluſs an die Arbeiten von Kerr (4) die *durch elektrische Kräfte erzeugte Doppelbrechung* zahlreicher isolirender Flüssigkeiten untersucht und hierzu besondere Apparate, die Er *elektrische Flüssigkeitscondensatoren* nennt, construirt. Es wurden sowohl die Polarisationsfarben zwischen parallelen und gekreuzten Nicols beobachtet als auch die Phasenunterschiede mittelst des Babinet'schen Compensators gemessen, während gleichzeitig die Potentialdifferenzen bestimmt wurden.

Ch. V. Zenger (5) beschrieb ein neues *Spectroskop à vision directe* mit sehr groſser Dispersion.

E. Lommel (6) versieht das gewöhnliche Bunsen-Steinheil'sche Spectroskop mit einem dünnen Glase, das an der Stelle des Fadenkreuzes im Fernrohr durch einen Schlitz vor das Ocular geschoben wird und mit Balmain'scher Leuchtfarbe bestrichen ist. Dieses Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular benutzt Lommel zu Spectralstudien im Ultraroth. Wird nämlich der mit Tageslicht beleuchtete und dadurch phosphorescirend gemachte Schieber in das Spectroskop eingeschoben und der Spalt mit Sonnenlicht einige Minuten lang beleuchtet, so

(1) Ann. Phys. Beibl. **7**, 708. — (2) JB. f. 1882, 191. — (3) Ann. Phys. [2] **19**, 729 (elektrische Untersuchungen VIII). — (4) JB. f. 1879, 142; f. 1880, 168; siehe auch diesen JB. S. 196. — (5) Compt. rend. **96**, 1039. — (6) Ann. Phys. [2] **20**, 847.

sieht man, nachdem das einfallende Licht abgeschlossen worden, zunächst den von den violetten Strahlen getroffenen Theil des Schiebers heller leuchten als den schwächer phosphorescirenden Grund; von dem größten Theile des übrigen Spectrums aber entwickelt sich ein dunkles Bild auf hellem Grunde, indem das Phosphorescenzlicht durch die weniger brechbaren Strahlen geschwächt resp. ausgelöscht wird. Dieses negative Spectralbild erstreckt sich weit ins Ultraroth, für dessen Untersuchung es nicht ohne Bedeutung ist.

E. Pringsheim (1) wandte einen besonders construirten radiometrischen Torsionsapparat zur Untersuchung des ultrarothen Theiles eines mittelst Metallgitter entworfenen Sonnenspectrums an. Er fand hierbei für die *Wellenlänge der äußersten Wärmestrahlen* λ = 0,00152 mm. Die Methode von Abney (2) hatte als größte Wellenlänge ergeben: λ = 0,001075.

H. Becquerel (3) benutzt ebenfalls wie Lommel (oben) das auf einem phosphorescirenden Schirm entstehende negative (dunkle) Spectralbild, welches nach Abblendung des auf dem Schirm entworfenen Spectrums sichtbar wird, zu *phosphorographischen Studien im ultrarothen Theil des Sonnenspectrums.* Er benutzte als phosphorescirende Substanzen die hexagonale Blende und verschiedene Varietäten von Schwefelcalium und -strontium und fand, daß das dunkle Spectralbild durch Uebereinanderlagerung des Bildes des Sonnenspectrums mit Maximis und Minimis der Auslöschung, die den verschiedenen Substanzen eigenthümlich sind, entsteht. Die mittelst Anwendung von Gittern bestimmten Wellenlängen der hellen Linien sind:

Gruppe A	A	760,4; 770; 779
	A_1	785,2
	A_2	794; 811
	A_3*	819
	A_4*	837; 850
Gruppe A'	A_0'	875,5
	A_1'	885; 898
	A_2'*	903,5
	A_3'*	918; 926,8; 936
	A_4'	949
	A_5'	976
	A_6'*	1006
Gruppe A''	A_0''	1052,5
	A_1''*	1082; 1131
Gruppe A'''	A_0'''	1169
	A_1'''*	1220
	A_2'''*	1315
	A''''	1446

(1) Ann. Phys. [2] 18, 32; Phil. Mag. [5] 15, 235. — (2) JB. f. 1880, 219. — (3) Compt. rend. 96, 121.

Die mit einem * versehenen Linien hat bereits E. Becquerel beobachtet (1).

W. de W. Abney (2) bemerkt, daſs die von Fievez (3) veröffentlichte Karte des Sonnenspectrums die *Wellenlängen in der Nähe der Linien A und a* gröſser angiebt, als sie nach Seiner in Gemeinschaft mit Rowland unternommenen Untersuchung sich ergeben.

P. Desains (4) hat Seine Untersuchung über die *Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum* fortgesetzt (5). Die Beobachtung geschah in der Weise, daſs zuerst mittelst des Fernrohres der Abstand verschiedener Linien des Spectrums von der Natriumlinie D bestimmt wurde; dann wurde das Ocular durch eine geeignete Thermosäule ersetzt und das Fernrohr wieder auf die verschiedenen Linien gerichtet; zum Schluſs überzeugte die Wiedereinsetzung des Oculars, daſs keine Veränderung in der Lage des Spectrums eingetreten war. So ergaben sich die folgenden Resultate : drei Maxima der Intensität liegen im Abstande von 36′, 49′, 63′ von D; drei Minima im Abstande von 39′, 53′ und 67′. Die Intensitäten selbst ergeben sich aus der folgenden Tabelle; sie sind mit denjenigen von D = 20 verglichen.

Abstand in Minuten	Intensität	Abstand in Minuten	Intensität	Abstand in Minuten	Intensität
+ 5	20,77	+ 37	37,4	— 0	20,00
+ 10	23,5	+ 39 (A)	34,2	— 5	17,8
+ 20 (C)	29,00	+ 42	40,0	— 10	16,22
+ 24 [1])	30,2	+ 49	48,3	— 27 (E)	12,5
+ 26 (B)	29,4	+ 53	43,8	— 32 (b)	11,3
+ 30	31,22	+ 63	57,3	— 45	7,80
+ 33	34,6			— 50 (F)	7,85
+ 36	43,5			— 97 (G)	2,66

1) Äuſserstes Roth.

S. P. Langley (6) wandte die früher besprochene Unter-

(1) JB. f. 1876, 145. — (2) Compt. rend. 97, 1206; Chem. News 48, 283. — (3) JB. f. 1882, 177. — (4) Compt. rend. 97, 689. — (5) JB. f. 1882, 178. — (6) Sill. Am. J. [3] 25, 169.

suchungsmethode (1) bei weiteren ausgedehnten Forschungen über die auswählende *Absorption der Atmosphäre* und die Energievertheilung im Sonnenspectrum an. Ein kurzes Referat über die Abhandlung ist unmöglich. Verschiedene Zeitschriften theilten die wichtigsten Ergebnisse derselben mit (2).

G. D. Liveing und J. Dewar (3) veröffentlichten Untersuchungen über die *Spectra von Sonnenflecken* und die Verbreiterung u. s. w. der Spectrallinien terresterischer Elemente in denselben.

C. A. Young (4) theilte ebenfalls *spectroskopische Beobachtungen von Sonnenflecken* mit. Seine Apparate gestatteten, Systeme von einzelnen Linien zu erkennen, wo andere Beobachter Verbreiterung von Spectrallinien constatirten.

H. Becquerel (5) wandte die oben (S. 241) besprochene Untersuchungsmethode auf die *Absorptionsspectra* und die *Emissionsspectra* von *Metalldämpfen* an. Die *atmosphärische Absorption* ist characterisirt durch die vier „Erdbanden" im Ultraroth mit $\lambda = 930$, 1082, 1230 und 1470 und durch 5 Banden in der Nähe von A mit $\lambda = 762$ bis 764,5, 785 bis 790, 799,5 bis 802, 810 bis 814, 824 bis 831. Die Untersuchung des dunklen Spectralbildes ergiebt 930 sehr dunkel und breit bei niedrigem Sonnenstande, 1082 und 1230 sind intensiv, ihr Zwischenraum ist dunkel, 1470 ist schwierig zu untersuchen. Die Intensitätsänderungen bei den übrigen Banden erscheinen weniger deutlich als die im Ultraroth. — Das Absorptionsspectrum von *Wasser* läfst bei einer Schicht von 1 mm Dicke die Banden 930 und 1230 erkennen; die äufsersten ultrarothen Strahlen werden bis 1300 absorbirt. Die Aenderung des Spectralbildes mit wachsender Schichtendicke wird näher beschrieben. — Ferner wurden die Absorptionsspectra einiger Erdmetalle untersucht, nämlich von *Erbium*, *Holmium* (6), *Didym* und *Samarium*. Gewisse Lösungen von *Kupfersalzen* absorbiren das ganze Ultraroth;

(1) JB. f. 1882, 177. — (2) Nature 1882, 586; Arch. ph. nat. [3] 9, 89. — (3) Phil. Mag. [5] 16, 401. — (4) Sill. Am. J. [3] 26, 333. — (5) Compt. rend. 96, 1215. — (6) Vgl. JB. f. 1880, 209 und 214.

die Lösung von *Chlornickel* absorbirt die rothen Strahlen, läßt aber alle ultrarothen Strahlen durch, die nicht von Wasser absorbirt werden.

Derselbe (1) benutzte bei der Fortführung der Untersuchung über die *ultrarothen Emissionsspectra der Metalldämpfe* als Lichtquelle den elektrischen Flammenbogen, von welchem ein Spectrum gleichzeitig mit einem zum Vergleich dienenden Sonnenspectrum auf den phosphorescirenden Schirm entworfen wurde. Die im Ultraroth beobachteten Linien sind: bei *Natrium* 819 (von Brewster mit Y bezeichnet) und 1098; bei *Magnesium* 875,5, 1030 und 1130 (mit Sonnenlinien coïncidirend); bei *Calcium* 848 (mit einer Gruppe von Sonnenlinien zusammenfallend); bei *Kalium* 770 (sehr stark), 1003, 1073, 1125 und 1182; bei *Silber* 772 und 829 (beide intensiv); bei *Thallium* 1105 (sehr intensiv). Auch *Strontium, Blei, Zink, Zinn, Cadmium* und *Aluminium* zeigen Linien im Ultraroth. Bis $\lambda = 860$ kann man das Ultraroth mit bloſsem Auge untersuchen, wenn die Strahlen auf den Spalt concentrirt werden und eine Jodlösung in ihren Weg gestellt wird.

R. Thalén (2) gab eine genaue Beschreibung der *Spectren von Didym und Samarium.*

Th. Thalen (3) studirte die *Emissionsspectra von Scandium, Ytterbium, Erbium und Thulium.* Die Chloride dieser Metalle wurden zwischen den Elektroden eines durch Leydener Flaschen verstärkten Rhumkorff'schen Apparates verflüchtigt. Das Spectrum von *Scandium* (4) ist ausgezeichnet durch eine groſse Anzahl von Linien mittlerer Intensität im Orange und Indigo und einer Anzahl sehr schmaler aber intensiver Linien im Gelb, Grün und Blau, welche getrennte Gruppen bilden. Bei *Thulium* (5) wurde auch das Absorptionsspectrum untersucht mit zwei verschiedenen Lösungen des Nitrats. Es zeigt eine dunklere Absorptionslinie zwischen B und C (mittlere Wellenlänge $\lambda = 6840$), eine schwächere im Blau ($\lambda = 4650$). Das Emissions-

(1) Compt. rend. **97**, 71. — (2) Ann. Phys. Beibl. **7**, 893. — (3) Ber. 1883, 776 (Auss.); Chem. News **47**, 217 (Auss.). — (4) JB. f. 1880, 212. — (5) Daselbst, 211 f.

spectrum zeigt ebenfalls zwei Linien, wovon jedoch diejenige im Blau nicht mit der Absorptionslinie zusammenfällt($\lambda = 4760$), so dafs es zweifelhaft erscheint, ob die Absorptionsbande bei 4650 dem Thulium zugehört.

W. N. Hartley (1) hat in früheren Untersuchungen über die *ultravioletten Spectra der Elemente* (2) darauf aufmerksam gemacht, dafs in den Spectren homologer Elemente homologe Liniengruppen auftreten, und berechnet nun die reciproken Werthe der Wellenlängen oder die Oscillationsgeschwindigkeiten der verwandten Linien, um einfache harmonische Beziehungen zwischen denselben zu entdecken. Die gewonnenen Resultate lassen sich nicht gut im Auszuge mittheilen.

W. N. Hartley und W. E. Adeney (3) beschrieben eine Methode, die *Diffractionspectra*, die durch ein Rutherford'sches Gitter hervorgebracht wurden, zu photographiren. Die Photographien gestatteten eine Messung der Linienabstände mittelst des Mikroskopes und der Theilmaschine zwischen den Wellenlängen 4674 und 2024. Die eine der Elektroden (es wurden elektrische Funken zur Erzeugung der Spectren benutzt) bestand stets aus Cadmium, die andere aus der Substanz, dessen Spectrum untersucht werden sollte, so dafs dieses mit demjenigen des Cadmiums verglichen werden konnte. Ferner wurden alle Spectra mit den früher nach der prismatischen Methode erhaltenen verglichen. Die Resultate stimmen sehr gut mit denjenigen anderer Beobachter überein. Die Zahl aller Linien, welche untersucht und deren Wellenlängen bestimmt wurden, beträgt 2247, nämlich von Mg 42, Zn 151, Cd 141, Al 30, In 104, Tl 70, Cu 164, Ag 124, Hg 80, C 20, Sn 129, Pb 86, Te 322, As 112, Sb 211, Bi 156, Fe 150, Luft 115. Der Abhandlung sind 18 vergröfserte Photographien beigefügt; jede Linie ist durch ihre Wellenlänge bezeichnet.

(1) Chem. Soc. J. **43**, 390. — (2) JB. f. 1882, 180. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 148; Chem. News **47**, 193 (Ausz.).

W. N. Hartley (1) gab eine kurze Uebersicht über die Untersuchungen der *ultravioletten Emissionsspectra der Elemente* und Verbindungen mit Hülfe der Photographie. Es wurden nur solche Resultate angeführt, über die wir bereits berichtet haben oder in diesem J. B. nach den Originalabhandlungen berichten.

Derselbe (2) hat das photographirte *Spectrum des Berylliums* untersucht und aufser den bisher bekannten Linien $\lambda = 4572$ und 4488 fünf weitere Linien im Ultraviolett bestimmt : [3] $\lambda = 3320,5$ (intensiv, scharf), [4] $\lambda = 3130,2$ (sehr stark, verbreitert), [5] $\lambda = 2649,4$ (stark, scharf), [6] 2493,2 (stark, scharf), [7] 2477,7 (stark, scharf). Die Vergleichung des Spectrums mit demjenigen anderer Metalle führt Hartley zu der Vermuthung, dafs Beryllium mit Calcium, Strontium und Baryum eine verwandte Gruppe bildet.

Derselbe (3) beobachtete das *Spectrum von Bor und Silicium*, indem Er eine gesättigte Lösung von Natriumborat respective Natriumsilicat im elektrischen Flammenbogen verflüchtigte. Im Spectrum des Borax zeigten sich keine Natriumlinien; die drei beobachteten Linien des *Bor* sind $\lambda = 3450,3$, 2497,0, 2496,2. — Natriumsilicat liefs die Natriumlinie $\lambda = 3301$ erkennen; die Linien des *Siliciums* sind $\lambda = 2881,0$, 2631,4, 2541,0, 2528,1, 2523,5, 2518,5, 2515,5, 2513,7, 2506,3 2435,5. — Liveing und Dewar haben in dem Spectrum der *Kohle* (4) eine Anzahl von Linien beobachtet, welche der Lage nach mit obigen Siliciumlinien übereinstimmen und welche vielleicht von der Anwesenheit von Silicium in den Elektroden herrühren.

G. D. Liveing und J. Dewar (5) haben die ultravioletten *Absorptionsspectra verschiedener Substanzen* photographirt. *Chlor* in kleinen Quantitäten zeigt eine einzige Bande von N (3580) bis T (3020). Bei gröfseren Mengen verbreitert sich diese, am schnellsten nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums.

(1) Chem. News **46**, 195. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 316. — (3) Chem. News **46**, 1; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 301. — (4) JB. f. 1882, 184. — (5) Chem. News **47**, 121; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 71.

Verschiedene Mengen zeigten eine Ausdehnung der Bande von 3968 bis 2755, 4415 bis 2665, 4650 bis 2630. — *Bromdampf* absorbirt in kleinen Quantitäten alles Licht bis 3820 und ist dann durchsichtig. Ziemlich dichter Bromdampf ist durchsichtig zwischen 2500 und 3350. Eine sehr dünne Schicht von flüssigem Brom zwischen Quarzplatten ist durchsichtig zwischen 3650 und 3400, die Durchsichtigkeit endigt also an derselben Stelle, wo diejenige des Dampfes anfängt. — *Joddampf* ist durchlässig für alles Licht von gröfserer Brechbarkeit als $\lambda = 4080$. Dichterer Dampf absorbirt alles Licht diesseits 4300 vollständig. — *Jod* in Schwefelkohlenstoff gelöst ist durchlässig für ein Band zwischen G und H. — *Schweflige Säure* zeigt ein starkes Absorptionsband zwischen 3179 und 2630 und ein schwächeres zwischen 3440 und 2300. — *Schwefelwasserstoff* absorbirt vollständig jenseits 2580. — *Schwefelkohlenstoffdampf* zeigt ein verwaschenes Absorptionsband bei geringeren Mengen zwischen P und T, bei gröfseren zwischen 3400 und 3000; eine zweite Absorption beginnt bei 2680 und erstreckt sich bis zum Ende der Photographie. — *Chlorkohlenstoff* absorbirt zwischen 3285 und 3045; ein zweites Absorptionsband beginnt bei 2580 und erstreckt sich mit wachsender Intensität bis zur Grenze des Spectrums. — *Chlorperoxyd* giebt neun abschattirte Banden zwischen M und S; jenseits davon sind andere schwach angedeutet. Im äufsersten Ultraviolett erscheint das Gas vollkommen durchsichtig. — *Chromalaun* ist durchlässig zwischen 3270 und 2830. — Bei sehr dünnen *Glimmerblättchen* beginnt die Absorption schwach bei 3100 (S), wächst schnell bis 2947 (U) und ist vollkommen jenseits 2840. — Eine dünne *Silber*schicht, auf Quarz chemisch niedergeschlagen, ist durchlässig zwischen 3350 und 3070, auf beiden Seiten dieser Grenzen dagegen vollkommen opak. — Eine dünne *Gold*schicht absorbirt das ganze Spectrum schwach.

G. D. Liveing und J. Dewar (1) theilten verschiedene

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 530.

Beobachtungen bezüglich der Umstände, welche die *Umkehrung von Spectrallinien der Metalle* (1) veranlassen, mit.

Dieselben (2) geben Notizen über die *Umkehrung der Wasserstofflinien* und das plötzliche Auftreten derselben, wenn man Wasser in den Lichtbogen tropfen läfst, und berichtigen frühere Angaben über die Reihenfolge der *Umkehrung der Lithiumlinien* (3).

W. Crookes (4) beobachtete in dem *Spectrum des Phosphorescenzlichtes*, welches viele Körper aussenden, wenn sie von „strahlender Materie" (von der leuchtenden Strahlung, die bei elektrischen Entladungen in stark verdünnten Gasen an der negativen Elektrode auftreten) getroffen werden, oft eine citronenfarbene Linie oder Bande. Eine mühsame und ausführliche Untersuchung nach dem Ursprung derselben ergab, dafs sie von *Yttriumoxyd* herrührt, welches in der Natur sehr weit verbreitet ist. Das Phosphorescenzspectrum des *Yttriums* wurde deshalb genauer untersucht. Dasselbe wurde erhalten durch Bestrahlung von reinem geglühten Yttriumsulfat und besteht aus einem breiten rothen Band, einem hellen brillanten citronfarbenen Streifen und zwei fast gleich hellen grünen Banden. Andere schwächere Linien sind nicht charakteristisch.

B. Hasselberg (5) hat ausführliche Experimentaluntersuchungen angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob das sogenannte zweite *Spectrum des Wasserstoffs* diesem selbst zukomme, oder wie Salet (6) aus der Thatsache, dafs bei Entladungen in einer Wasserstoffröhre, welche nur an ihrer Aufsenwand mit Belegungen versehen ist, lediglich die drei Hauptlinien auftreten, folgende, dem *Acetylen* zuzuschreiben sei. Hasselberg zeigte, dafs letzterer Schlufs nicht zulässig sei, indem Er eine solche Röhre in Quer- und Längsdurchsicht untersuchte; im ersten Falle traten nur die Hauptlinien auf, dagegen erschien

(1) Vgl. JB. f. 1882, 181 (Hartley), 186 (Liveing und Dewar). — (2) Chem. News **47**, 122; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 74. — (3) Chem. News **47**, 133; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 76. — (4) Chem. News **47**, 261; Lond. R. Soc. Proc. **35**, 262. — (5) Ann. Phys. Beibl. **7**, 691. — (6) Vgl. JB. f. 1873, 149.

im anderen Falle auch das zweite Spectrum. Ueber die Details der Untersuchung ist ein kurzes Referat unmöglich.

P. Smyth (1) beobachtete in dem *Wasserstoff-Spectrum* der Vacuumröhre bei niederen Temperaturen 300 bis 400 Linien, deren stärkere in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die cursiv gedruckten Zahlen bezeichnen die bekannten Hauptlinien des Wasserstoffs.

Farben	Sonnen-linien	Inten-sität	λ	Farben	Sonnen-linien	Inten-sität	λ
Roth	C	8	+ *6562*	Citron		2,5	+ 5756
Hellroth		1,5	6437	»		8,5	5780
»		1,5	6408	»		2	5708
»		1,5	6369	»		2	5684
Orange		8	*6329,5*	»		1,5	5588
»		1	6308	Grün		1,5	5305
»		2,5	6273	»		1,5	5145
»		8	*6234*	»		2	5080
»		2,5	6199	»		2,5	5014
»		1,5	6176	Indigo		2	4985
»		1,5	6141	»		2	4928
»		1,5	6116	»	F	10	*4861*
»		8	6071	»		2	4635
Gelb		4	*6025*	Blau		1,5	4588
»		2	5933	Violett	nahe G	5	*4340*
»		8	*5887*	»	h	1	*4101*
»		2	5833				
»		5	*5813*				

G. D. Liveing und J. Dewar (2) haben Ihre Untersuchungen über den Ursprung des *Spectrums der Kohlenwasserstoff-Flamme* (3) fortgesetzt und theilen weitere Beobachtungen mit, welche zeigen, daſs dasselbe durch die hohe Verbrennungstemperatur in der Cyanogen- und Acetylenflamme hervorgebracht wird.

E. Linhardt (4) untersuchte die *Absorptions- und Fluorescenzspectra* verschiedener Körper. 1) *Resorcinblau,* blaue alkoholische Lösung mit purpurrother Fluorescenz. Drei Absorptionsstreifen : bei 45,5 Bunsen'scher Skala, 51 bis 52, 56,5 bis 61;

(1) Ann. Phys. Beibl. 7, 286. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 34, 418. — (3) JB. f. 1882, 185. — (4) Ann. Phys. Beibl. 7, 600.

stark rothes Fluorescenzspectrum von 26 bis 47, Maximum bei 42; lichtschwacher Theil 60 bis 69. — 2) *Resorcinroth*, rothe Lösung in schwach ammoniakalischem Alkohol mit orangerother Fluorescenz. Vier Absorptionsbanden bei 51, 54, 60 und 65 bis 70; das Fluorescenzspectrum zeigt drei Helligkeitsmaxima, beginnt schwach bei 29, stark bei 33 und reicht bis 57. — 3) *Nitrobromfluoresceïnnatrium (Safrosin)* (1), gelbrothe alkoholische Lösung mit gelblichgrüner Fluorescenz. Absorptionsstreifen bei 66 bis 72 (Maximum bei 69), 81 bis 90 (Maximum bei 86); das Fluorescenzspectrum zeigt drei Helligkeitsmaxima, beginnt schwach bei 33, stärker bei 35 und reicht bis 75. — 4) *Methyleosinkalium*, orangegelbe alkoholische Lösung mit hellgrüner Fluorescenz. Zwei Absorptionsstreifen bei 65 bis 70 und 80 bis 90. Das Fluorescenzspectrum besteht aus zwei Theilen, von 33 bis 63,5 und von 100 bis 160; Maxima bei 48, 57,5 und 145. — 5) *Nigrosin* (2), schwarze alkoholische Lösung mit rothbrauner Fluorescenz. Absorptionsbande bei 53 bis 57; Maximum bei 56. Fluorescenzspectrum von 25 bis 58, hier Dunkelheit, dann wieder Fluorescenz bis 160; Maxima bei 46, 53 und 70.

J. Aitken (3) beobachtete, daſs das Wasser des Mittelmeeres grüne Lichtstrahlen absorbirt.

H. W. Vogel (4) machte darauf aufmerksam, daſs Er die *Absorptionsbande des Seewassers* in Grün bereits 1875 (5) bei der blauen Grotte von Capri beobachtete.

W. de W. Abney und Festing (6) beobachteten das *Absorptionsspectrum der Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff*, indem Sie dasselbe photographirten. Die Resultate ergänzen die älteren Angaben von J. Conroy (7), die sich auf den sichtbaren Theil des Spectrums beziehen.

F. van Assche (8) empfiehlt als ein *Mittel, die Wärmestrahlen von den leuchtenden und chemischen Strahlen zu isoliren*, die Strahlungen durch eine dünne *Selen*schicht gehen zu lassen,

(1) JB. f. 1878, 561. — (2) JB. f. 1879, 1160 f. — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 372. — (4) Ann. Phys. Beibl. 7, 532. — (5) JB. f. 1875, 127. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 34, 480; Chem. News 47, 68. — (7) JB. f. 1876, 146. — (8) Compt. rend. 97, 838.

welche durch Ausbreitung eines Tropfens von geschmolzenem Selen zwischen zwei Glasplatten erhalten wird, und welche nur die ultrarothen und die rothen Strahlen von geringer Brechbarkeit durchläfst.

J. L. Soret (1) studirte im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2) die *Absorption des Blutes* im violetten und ultravioletten Theil des Spectrums. Zur Beobachtung des ultravioletten Absorptionsspectrums benutzte Er einen Apparat mit fluorescirendem Ocular. Blut verschiedenen Ursprungs zeigte starke Unterschiede in der Absorption. Bei der Behandlung mit *Kohlenoxyd* verschiebt sich eine Bande im Violett zwischen G und H nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums und der Strahl des Magnesiums $\lambda = 383$ wird leichter durchgelassen.

De Chardonnet (3) veröffentlichte Untersuchungen über das *Sehen der ultravioletten Strahlen* und die *Absorption in dem Auge* des Menschen und der Vertebraten. Die Grenze der Durchlässigkeit wurde für die Krystalllinse, die Cornea und den Glaskörper des Auges vom Menschen und verschiedenen Thieren untersucht, und durch Beobachtung von Individuen, denen durch Operation die Krystalllinse genommen war, die Empfindlichkeit der Retina für ultraviolette Strahlen gezeigt. Die älteren einschlägigen Untersuchungen namentlich deutscher Physiologen, worüber Helmholtz in Seiner „physiologischen Optik" berichtet, werden nicht erwähnt.

Mascart (4) bemerkt gegenüber de Chardonnet, dafs auch das normale Auge die ultravioletten Strahlen bemerken könne.

J. L. Soret (5) machte gegen de Chardonnet Prioritätsansprüche geltend und bemerkte gegenüber Mascart, dafs die Wahrnehmbarkeit der ultravioletten Strahlen nicht eine Folge der Empfindlichkeit der Retina für dieselben sei, sondern in der

(1) Compt. rend. **97**, 1269. — (2) JB. f. 1878, 181. — (3) Compt. rend. **96**, 441, 509. — (4) Compt. rend. **96**, 571. — (5) Compt. rend. **97**, 314, 572, 642; Arch. ph. nat. [3] **10**, 429.

Fluorescenz der Augenmedien ihren Grund habe. Ferner hat Soret die absorbirende Substanz in der wässerigen Flüssigkeit durch Diffusion ausgeschieden und dadurch nachgewiesen, daſs sie nicht colloïd ist und also kein Eiweiſskörper sein kann. Die ausgeschiedene Flüssigkeit zeigte eine Absorptionsbande bei 18 Cd und eine Transparenzbande bei 22. Schlieſslich untersuchte Derselbe eine Anzahl von Körpern, deren Anwesenheit in den Augenmedien vermuthet werden konnte; 1) solche, die eine groſse oder relativ groſse Transparenz, aber keine selective Absorption zeigen : *Harnstoff*, *Rohrzucker*, *Glucose*, *Gelatine*, *Taurin*, *Biuret*, *salzsaures Glycocoll* und *Leucin*; 2) stärker absorbirende Körper ohne selective Absorption : *Allantoïn, Hippursäure, Natriumcholat, -glycocholat, -taurocholate,* die bis 12 Cd durchsichtig sind, und *Alloxan* (durchsichtig bis 14, jenseits 14 stark absorbirend); 3) Körper mit Absorptionsbanden : *Harnsäure* in wässeriger Lösung (1 : 15000) zeigt eine starke Bande bei 16, eine Transparenzbande bei 18, wieder eine Absorptionsbande bei 22 und Transparenzbanden bei 24, 25 und 26; weiterhin nimmt die Absorption stetig zu. Bei *Kaliumcyanat* nimmt die Durchlässigkeit von 12 und besonders von 17 an rasch ab; Minimum der Transparenz bei 22. *Sarcin* und *Tyrosin* sind sehr durchlässig bis 16. *Albuminpräparate* von Danilewsky (1) zeigten wie das Weiſse des Auges eine Absorptionsbande bei 17 Cd, gefolgt von einer Transparenzbande bei 18. Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf *Sarcin*, *Tyrosin* und *Albumin* bringt keine Veränderung der Absorption hervor, bei Einwirkung von Natronlauge oder Ammoniak wird die Absorptionbande nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums verschoben.

G. Krüſs und S. Oeconomides (2) studirten die *Absorptionsspectra organischer Verbindungen*, die untereinander in nahen Beziehungen stehen, um zu entscheiden, ob bestimmten Aenderungen in der Zusammensetzung eines Körpers gesetzmäſsige Aenderungen in dem Absorptionsspectrum desselben

(1) JB. f. 1880, 1033, 1034. — (2) Ber. 1883, 2051.

entsprechen oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde das Helligkeitsminimum in dem Absorptionsstreifen von Indigoverbindungen bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Wellenlänge desselben, berechnet aus den Grenzen des bei allmählicher Verdünnung verschwindenden Streifens.

Lösungsmittel :		Chloroform	Schwefelsäure
		λ	λ
Indigo	—	604,8	605,1
m-Methylindigo . . .	—	619,7	—
m-Oxymethylindigo . .	—	650,8	—
Aethylindigo	—	652,6	—
Monobromindigo . . .	C_8H_4BrNO	606,3	—
Dibromindigo	$C_8H_3Br_2NO$	623,0	—
Nitroindigo	—	685,5	—
Amidoindigo	—	—	588,9
Dibromamidoindigo . .	$C_8H_2Br_2NH_2NO$	—	585,1

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daſs die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle von Wasserstoff die Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschiebt, das Entgegengesetzte jedoch durch die Einführung einer Nitro- oder Amidogruppe bewirkt wird. Während die Einführung eines Atoms Brom in den Benzolkern die Absorption nur wenig ändert, bringt ein zweites Atom Brom eine durchgreifende Aenderung hervor.

H. Becquerel (1) untersuchte im Anschluſs an die Seite 241 besprochenen Arbeiten die Maxima und Minima der *Auslöschung der Phosphorescenz unter dem Einfluſs der ultrarothen Strahlen* bei verschiedenen Substanzen.

H. Schwarz (2) theilte als Bestätigung von Heumann's (3) Beobachtung der *Phosphorescenz* des *Schwefels* eine Beobachtung eines Pulverfabrikanten mit, nach welcher sich beim Trocknen des *Schieſspulvers* in stark erhitzten Kammern bei Tage ein eigenthümlicher Geruch und bei Nacht ganz ungefährliche Flämmchen von bleicher Farbe zeigen sollen.

(1) Compt. rend. 96, 1853. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 531. — (3) Dieser JB. S. 153.

B. Radziszewski (1) führt die *Phosphorescenz organischer Körper* auf die Bildung von activem Sauerstoff in alkalischen Lösungen zurück und theilt solche Körper in zwei Gruppen, von welchen die eine *Kohlenwasserstoff*verbindungen (z. B. *Terpene* u. s. w.) enthält, welche beim Zusatz eines Alkali's Phosphorescenz zeigen, während die zweite Gruppe die *Aldehyde* enthält. In der Gruppe I wird der active Sauerstoff durch die Einwirkung des Sonnenlichtes erzeugt, in der Gruppe II durch die Zersetzung des Aldehyds durch das Alkali. Die Phosphorescenz der *Fette* wird erklärt durch Zersetzung der Säure $C_nH_{2n-2}O_2$ in Fettsäuresalze und Aldehyde. Auch die Phosphorescenz von Organismen soll auf derselben Ursache, der Bildung von activem Sauerstoff, beruhen. Zum Beweise werden Experimente mit Pelagia nocticula angeführt.

E. Hagenbach (2) behauptet gegenüber der gegentheiligen Ansicht von Lommel (3) und Lubarsch (4) die Gültigkeit des *Stokes'schen Gesetzes der Fluorescenz* (5).

E. Lommel (6) hat beobachtet, daſs der *Joddampf* eine ausgesprochene gelbrothe *Fluorescenz* besitzt, welche besonders durch die grünen Strahlen des Spectrums zu beiden Seiten der Linie E erregt wird. Die violetten und ultravioletten Strahlen bringen gar keine Fluorescenz hervor und werden auch nicht merklich absorbirt. Das lichtschwache Spectrum des Fluorescenzlichtes ist continuirlich, reicht vom Theilstrich 35 der Bunsen'schen Scale bis etwa 60 und ist am hellsten im Orange.

W. König (7) veröffentlichte ausgedehnte Untersuchungen über die *optischen Eigenschaften der Platincyanüre*. Die Details derselben, welche die älteren Beobachtungen von Haidinger, Stokes, Kundt, Hagenbach u. A. (8) wesentlich erweitern, entziehen sich unserer Berichterstattung.

(1) Ber. 1885, 597. — (2) Ann. Phys. [2] 18, 45. — (3) JB. f. 1880, 191. — (4) JB. f. 1880, 196. — (5) JB. f. 1879, 160 (Hagenbach). — (6) Ann. Phys. [2] 19, 356. — (7) Ann. Phys. [2] 19, 491. — (8) JB. f. 1847 und 1848, 194; f. 1849, 120 (Haidinger); f. 1871, 155 (Kundt); f. 1872, 149 (Hagenbach).

L. Wright (1) empfiehlt, an Stelle der Keile von Kalkspath oder Gyps dünne Glimmerblättchen treppenartig zusammengefügt zu verwenden, um die Newton'sche *Farbenscale* zu erhalten. Die Blättchen werden durch eine Lösung von Canadabalsam in Benzol aneinander gekittet. Glimmerblättchen sind den Gypsblättchen vorzuziehen, weil sie weit dicker, also leichter herstellbar sind als diese, wenn sie Farben gleicher Ordnung zeigen.

J. Merkel (2) hat im Anschluſs an Arbeiten von E. Wiedemann (3), Lundquist und Quincke (4) die *elliptische Polarisation des Lichtes* durch Reflexion von Körpern mit Oberflächenfarben experimentell bestimmt. Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf *Fuchsin*, *Anilinviolett*, *Anilinblau* und *Anilingrün*. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

J. Conroy (5) verglich die photometrisch bestimmte *Intensität des von Metalloberflächen reflectirten Lichtes* mit der nach Cauchy's Formel berechneten Lichtmenge für verschiedene Einfallswinkel. Die Abweichungen zwischen den Beobachtungsresultaten und den berechneten Werthen sind beträchtlich, obwohl die Politur auf ihre Güte geprüft war. — G. G. Stokes begleitet die Abhandlung mit einer Note, welche die Ursachen der Unterschiede zwischen Beobachtung und Theorie bespricht. Nach Ihm können die gebräuchlichen Formeln nur eine Annäherung sein.

Gouy (6) machte Mittheilungen über eine Methode, die *Polarisation des gebeuchten Lichtes* zu studiren.

F. Urech (7) fand, daſs die Löslichkeit des *Milchzuckers* von dem optischen *Drehungsvermögen* desselben bestimmt wird und daſs die Uebergangsgeschwindigkeit seiner Birotation in die normale ähnliche gesetzmäſsige Verhältnisse zeigt, wie die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

(1) Phil. Mag. [5] **15**, 301; **16**, 109. — (2) Ann. Phys. [2] **19**, 1. — (3) JB. f. 1874, 150. — (4) JB. f. 1874, 150. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 26. — (6) Compt. rend. **96**, 697. — (7) Ber. 1883, 2270.

J. Mauthner's (1) Abhandlung über die *Drehung* von *Leucin* und *Cystin* haben wir bereits besprochen (2).

R. Nasini (3) untersuchte das *Dispersionsvermögen bei der Drehung der Polarisationsebene für mehrere organische Substanzen* von großem Drehungsvermögen. Die specifischen Drehungsvermögen änderten sich nur beim *Santonin* (in Chloroform gelöst) nach folgenden Formeln mit der Concentration :

$[\alpha]_B = 140{,}1 - 0{,}2085\ q$, $[\alpha]_E = 285{,}6 - 0{,}582\ q$,

$[\alpha]_C = 149{,}3 - 0{,}1555\ q$, $[\alpha]_{b_1} = 302{,}38 - 0{,}6557\ q$,

$[\alpha]_D = 202{,}7 - 0{,}3086\ q$, $[\alpha]_F = 365{,}55 - 0{,}8284\ q$,

$$[\alpha]_{\lambda_{4383}} = 584{,}98 - 1{,}524\ q.$$

Die specifischen Drehungsvermögen für die übrigen untersuchten Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Namen.	$[\alpha]_B$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_{b_1}$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_{\lambda}$ [illegible]	$[\alpha]_{\lambda}$ [illegible]
Santonin in Alkohol	—110,4	—118,8	—161	— 222,6	— 237,1	—261,7	— 380	—
Parasantonid in Chloroform .	+580,5	+655,6	+891,7	+1264	+1334	+1666	+2510	+2963
Santonid in Chloroform .	+484	+549	+754	+1088	+1148	+1444	+2201	+2610
Santonid in Alkohol { c = 1,831	+378	+462	+666	+ 969	+1028	+1292	+1966	+2332
{ c = 4,046	+442	+504	+693	+ 991	+1053	+1328	+2011	+2381
Metasantonin in Chloroform .	+ 92	+104	+124	+ 167	+ 182	+ 217	+ 257	—
Aethylparasantonat in Chloroform	— 57	— 70	— 99	— 137	— 144	— 180	— 269	— 317
Norm. Propylparasantonat inChloroform	— 58	— 68	— 91	— 128	— 135	— 167	— 252	—
Allylparasant. inChloroform	— 54	— 70	— 92	— 127	— 134	— 166	— 248	— 301
Santonsäure in Chloroform .	— 49	— 57	— 74	— 105	— 112	— 137	— 197	— 230
Norm. Propylparasantonat inChloroform	— 31,8	— 32,4	— 40	— 60	— 61	— 77	— 113	—

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 7, 222. — (2) JB. f. 1882, 196. — (3) Ann. Phys. Beibl. 7, 392; Gazz. chim. ital. 13, 120.

Aufserdem hat Nasini die Dispersionen in besonderen Tabellen vereinigt. Eine Uebersicht über die gewonnenen Resultate ergiebt, dafs die Abhängigkeit zwischen dem specifischen Drehungsvermögen und den Wellenlängen durch die Formel von Cauchy sowie Boltzmann (1) vollständig dargestellt wird. Auch zeigt sich, dafs die Lösungsmittel im Allgemeinen keinen grofsen Einflufs auf das Dispersionsvermögen ausüben. Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und dem specifischen molekularen Drehungsvermögen lassen sich dagegen nicht feststellen.

Derselbe (2) untersuchte ferner das specifische *Drehungsvermögen der Photosantonsäure* (3) in alkoholischer und Chloroformlösung; es ergab sich, dafs dieselbe nach links dreht, ebenso wie ihre Isomeren, jedoch stärker. Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist bei der Photosantonsäure, abweichend von den anderen Santoninderivaten, das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung gröfser als dasjenige der Chloroformlösung. Es bedeutet c die Concentration (Substanz in 100 ccm Lösungsmittel).

Drehungsvermögen der Photasantonsäure.

Alkoholische Lösung		Chloroformlösung	
c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
1,259	— 119,3	0,586	— 118,9
2,057	— 112,9	0,968	— 117,6
5,758	— 113,1	3,285	— 125,4
		4,774	— 125,2

Drehungsvermögen der Isomeren.

Säure	Lösungsmittel	c	$[\alpha]_D$
Santoninsäure	Alkohol	1—3	— 25,8
Santonsäure	Chloroform	4,470	— 70,31
Parasantonsäure . . .	"	4,470	— 98,51
Metasantonsäure . . .	"	4,127	— 92,8
Photosantonsäure . .	"	1,259—5,758	— 119,3—113,1
" . .	Alkohol	0,586—4,774	— 119 —125.

(1) JB f. 1874, 163. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 374. — (3) JB. f. 1876, 622.

W. C. L. van Schaik's Abhandlung (1) über die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene* ist von lediglich theoretischem Interesse.

G. Lemoine (2) studirte die *Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid unter dem Einfluſs des Lichtes* und untersuchte 1) die Abhängigkeit des Volumens der entwickelten Gase von der Zeit der Einwirkung, 2) die Verstärkung der Entwickelung durch vorherige Bestrahlung der beiden Reagentien, 3) die Aenderungen der Entwickelung bei verschiedenen Mischungen derselben. Untersuchungen über die Zersetzung durch Licht, welches durch absorbirende Substanzen gegangen ist, werden in Aussicht gestellt.

H. W. Vogel (3) hat Seine Untersuchungen über die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloïdsalze* gegen das Sonnenspectrum fortgesetzt (4). Auf Grund derselben unterscheidet Er *verschiedene Modificationen des Brom- und Chlorsilbers.* Beim Fällen von Bromsilber aus wässerigen Lösungen von Silbernitrat und Bromiden, sowohl bei Gegenwart von Gelatine als auch ohne dieselbe, entsteht *blau-empfindliches Bromsilber,* für welches das Maximum der Empfindlichkeit im Blau, bei der Wellenlänge 450 liegt. Aus Lösungen in 96 procentigem Alkohol wird dagegen *indigo-empfindliches Bromsilber* (Maximum der Empfindlichkeit λ = 410 bis 438) gefällt. Auch Chlorsilber zeigt ein verschiedenes Verhalten je nachdem es aus wässerigen resp. alkoholischen Lösungen gefällt wird; im ersten Falle ist es *ultraviolett-empfindlich* (Maximum bei den Sonnenlinien HH'), im letzteren Falle *violett-empfindlich* (Maximum bei 410).

F. Griveaux (5) beschrieb eine Versuchsanordnung zum Studium der *elektrochemischen Energie des Lichtes.*

(1) Arch. néerland. **18**, 70. — (2) Compt. rend. **97**, 1208. — (3) Ber. 1883, 1170; Ann. Phys. Beibl. **7**, 586. — (4) JB. f. 1882, 199. — (5) Compt. rend. **97**, 1123 (Ausz.).



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

A. Ladenburg (1) beschrieb eine *Quecksilberwanne* und dazu gehörige *Statife* um die Ausführung von *Gasanalysen* in der Vorlesung nach der exacten Bunsen'schen Methode zu ermöglichen. Als Eudiometer dient ein gewöhnliches mit Platindrähten versehenes Rohr, das sich von dem Bunsen'schen nur durch seine geringere Länge unterscheidet. Alle Ablesungen geschehen bei demselben Druck und nahezu der gleichen Temperatur, so daſs keinerlei Rechnungen nöthig sind. Vor jedem Versuch bringt man einen Tropfen Wasser in das Eudiometer, so daſs alle Ablesungen mit feuchtem Gase geschehen und daher auch keine Correctionen für Wasserdampfspannungen nöthig sind. Die *Gewichtssynthese des Wassers,* welche gewöhnlich in der Weise ausgeführt wird, daſs man die Gewichtsabnahme einer gewogenen Menge Kupferoxyd bei der Reduction im Wasserstoffstrom und die dadurch gebildete Wassermenge bestimmt, wird noch viel entscheidender und lehrreicher, wenn gleichzeitig auch das Gewicht des verbrauchten Wasserstoffs bestimmt wird. Zu diesem Zweck werden auf einer guten Decimalwage, die für 1 g noch einen deutlichen Ausschlag giebt, zwei Glasgasometer

(1) Ber. 1883, 1478.

tarirt, von denen der eine mit reinem Wasserstoff, der andere mit Wasser gefüllt ist, während die für den Zuflufs des Wassers bestimmten oberen Theile leer sind. Der Wasserstoffgasometer wird mit einem Trockenapparat und dieser mit der das Kupferoxyd enthaltenden Röhre verbunden. Andererseits ist das zur Wasserabsorption bestimmte Chlorcalciumrohr mit einem zweiten verbunden, das mit dem zweiten Gasometer in luftdichte Verbindung gesetzt ist. Sind die das Kupferoxyd enthaltende Röhre, das erste Chlorcalciumrohr und die Gasometer gewogen, so giefst man Wasser in den oberen Theil des Wasserstoffgasometers und läfst aus diesem Wasserstoff ausströmen, indem man aus dem zweiten Gasometer Wasser ausfliefsen läfst. Sind die Apparate mit Wasserstoff gefüllt, so wird das Kupferoxyd erhitzt und durch den Wasserstoff reducirt. Nach 10 bis 15 Minuten ist genügend Wasser entstanden und man läfst das Kupferoxyd im Wasserstoffstrom erkalten. Es werden dann die Verbindungen gelöst, die Gase in beiden Gasometern auf atmosphärischen Druck gebracht, das Wasser aus den oberen Theilen der Gasometer vollständig entfernt und dann die Gasometer wieder gewogen. Die Zunahme rührt von einer Wassermenge her, deren Volum gleich ist dem Volum des verbrauchten Wasserstoffs. Wird dieses Volumen mit dem spec. Gewicht des Wasserstoffs multiplicirt, so findet man das Gewicht des im gebildeten Wasser enthaltenen Wasserstoffs. Werden vorher die Apparate aus einer anderen Wasserstoffquelle mit diesem Gase gefüllt, so läfst sich der Versuch wesentlich abkürzen.

C. Decharme (1) beschrieb ein Verfahren, um die verschiedenen Formen von *Wasserkrystallen* hervorzurufen und zu fixiren. Wasser wird mit etwas Mennige vermischt und auf einer horizontal liegenden Glasplatte in dünner Schicht einer niederen Temperatur ausgesetzt. Während des Gefrierens werden die Mennigtheilchen durch die sich bildenden Eiskrystalle mitgeführt, und man erhält so die verschiedenen Krystallbildungen des Eises, wie sie sich an den Fensterscheiben zur

(1) Compt. rend. **56**, 869.

Zeit des Frostes bilden. Beim nachherigen Schmelzen und Verdampfen des Wassers bleibt die Mennige an ihrem Platz, und man braucht nachher nur die Platte mit einem Firniſs zu überziehen um die erhaltenen Figuren dauernd zu conserviren.

M. Rosenfeld (1) theilte einige *Vorlesungsversuche* mit. Die Bildung von *Quecksilberoxyd* auf directem Wege durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft wird durch Zusatz von etwas Kalium auſserordentlich beschleunigt. Man nimmt 40 g Quecksilber, dem man soviel Kalium zusetzt, daſs ein festes Amalgam entsteht, und bringt dasselbe in einen langhalsigen Glaskolben mit rundem Boden. In den Kolben führen, mittelst eines Korks befestigt, zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, von denen die eine fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, während die andere nur wenig aus dem Kork hervorsieht. Die lange Röhre steht mit Waschflasche und Luftgasometer in Verbindung, die kürzere läſst man unter Wasser münden. Man erhitzt auf etwa 225° und leitet nun einen raschen Luftstrom durch den Apparat, worauf sehr bald ein Moment eintritt, in welchem scheinbar der gröſste Theil des Quecksilbers sich fast plötzlich in schwarzes Oxydul verwandelt. Dabei beobachtet man deutliche Absorption des Sauerstoffs durch das Metall. Wird nun allmählich stärker erhitzt, so verwandelt sich das Oxydul in braunrothes Oxyd, wobei es sich empfiehlt durch Schütteln des Kolbens die Metalloberfläche zu vergröſsern. Bringt man nach dem Erkalten Wasser in den Kolben, so wird das Quecksilberoxyd gelb. Die Ausbeute ist übrigens gering: aus 40 g Quecksilber und 3 g Kalium erhält man etwa 4 g Oxyd. — Zur *Darstellung von Zinkoxyd* in der Vorlesung schmilzt man 30 bis 40 g Zink in einer flachen Porzellanschale, breitet das geschmolzene Metall mit einem Eisenspatel gleichmäſsig über den Boden der Schale aus und fügt dann ein erbsengroſses Stück Natrium hinzu. Ist das Zink auf diese Weise durch das Natrium zum Entzünden gebracht, so bläst man sofort aus einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre einen Luftstrom in das glim-

(1) Ber. 1883, 2750.

mende Metall, wonach die Verbrennung desselben sehr lebhaft vor sich geht. Das Zink läſst sich auch durch Zusatz von Magnesium verbrennen; da jedoch die Entzündung des Magnesiums viel langsamer erfolgt, so ist die Anwendung des Natriums vortheilhafter. — Zur *Darstellung von Stickstoff aus der Luft* empfiehlt Er die Verbrennung eines Streifens bleihaltigen Stanniols in einem abgesperrten Luftvolumen. Ein aus Draht und Glasstäben verfertigtes besonderes Gestell bringt man in eine bis über die Hälfte mit Wasser gefüllte Glasschale, legt auf den Draht einen möglichst breiten Streifen von Zinn-Bleifolie, entzündet den unteren Rand an möglichst vielen Stellen und stürzt sodann über das verglimmende Metall rasch eine tubulirte noch unverstopfte Glasglocke, wonach man sofort die Tubulatur mit einem Stopfen verschlieſst. Sämmtlicher Sauerstoff wird durch das brennende Metall aufgenommen, so daſs sich das eingeschlossene Volumen um ein Fünftel vermindert.

Derselbe (1) theilte weitere Versuche zur Demonstration der Gewichtszunahme der Körper bei ihrer *Oxydation* mittelst des von Ihm (2) angegebenen *Vorlesungsaräometers* mit. Um die *Gewichtszunahme der Alkalimetalle* beim Liegen an der Luft zu zeigen, bringt man ein Platinblech auf das obere Schälchen des Aräometers und auf dieses ein Stück Natrium, markirt den Stand des Aräometers und schneidet nun das Natrium in möglichst dünne Scheibchen, wonach das Aräometer bedeutend tiefer einsinkt als vorher. — In ähnlicher Weise läſst sich auch die Gewichtszunahme beim *Verbrennen des Magnesiums* zeigen. Als Unterlage für die Substanz bedient man sich statt des Platinblechs eines dichtmaschigen Drahtnetzes. Zur Verbrennung verwendet man 0,7 g Magnesium in Bandform, das man zu einem dichten Bündel zusammengewickelt hat; bringt es auf das Drahtnetz und beschwert das Aräometer durch Metallstücke bis der Draht gerade eintaucht, entzündet das Magnesium und bringt es wieder rasch auf das Drahtnetz. Nach dem Ver-

(1) Ber. 1883, 2753. — (2) JB. f. 1881, 145.

brennen sinkt das Aräometer tief ein. Dieser Versuch gelingt nur, wenn das Magnesium sehr dicht gewickelt ist. — Ein sehr instructiver Versuch ist das *Verbrennen von stark bleihaltigem Stanniol*, das sich entzündet und rasch verglimmt. Auf das Schälchen des Aräometers wird mit Siegellack ein 25 cm langer Eisen- oder Messingdraht befestigt und über jeden der beiden hervorstehenden Arme des Drahts ein in der Mitte zusammengelegtes Stanniolblatt gelegt, das an mehreren Stellen entzündet wird. Während des Verglimmens der Metallblättchen sinkt das Instrument tief in das Wasser ein. Um die Gewichtszunahme beim *Verbrennen des Schwefels* zu zeigen, bedient man sich des Aräometers und eines Absorptionsgefäfses. Das letztere besteht aus einem Probirrohr in dessen Mündung mittelst eines Kautschukpfropfens zwei Glasröhrchen befestigt sind, von denen das eine bis auf den Boden reicht, das andere, welches nach oben zu einer Kugel erweitert ist, mit dem unteren Rande des Pfropfens abschneidet. Auf der Schale des Aräometers ist ein Korkring befestigt, in welchen das Absorptionsgefäfs genau hineinpafst. Zur Ausführung des Versuchs wird das Absorptionsgefäfs etwa zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt, so dafs mit den gleichfalls aufgelegten 0,5 g Schwefel das Aräometer bis etwa $^1/_3$ seines Halses in das Wasser einsinkt. Der Schwefel wird nun in eine ausgezogene Verbrennungsröhre gebracht und im Sauerstoffstrom verbrannt, während man die Verbrennungsproducte durch das Absorptionsgefäfs hindurchtreten läfst. — In ganz analoger Weise läfst sich auch die Gewichtszunahme beim *Verbrennen von Kohle* oder einer *Kerze* zeigen.

V. Meyer (1) bedient sich, um die Einwirkung des Lichtes auf *Chlorknallgas* zu zeigen, vier starkwandiger, 25 cm hoher Cylinder, welche eine lichte Weite von 35 mm haben und von denen der eine mit Hilfe von Schellackfirnifs und Anilinfarbstoff violett, der zweite gelb gefärbt wird, während die anderen ungefärbt bleiben. Die Cylinder werden vorher über einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas ge-

(1) Ber. 1883, 2998.

füllt. Kurz vor dem Versuch wird das Wasserstoffgas eingeführt, der Cylinder aufrecht gestellt und mit einem Pappdeckel lose verschlossen. Bringt man nun den für den Versuch bestimmten Cylinder neben einen Bunsen'schen Brenner, in dessen Flamme man aus einem Metalllöffel eine gröfsere Menge Magnesiumpulver schüttet, so explodirt die Mischung im weifsen und violetten Cylinder mit gewaltigem Knall, während der Inhalt des gelben Cylinders unverändert bleibt und erst durch Einführen eines brennenden Spahns zur Explosion gebracht werden kann. Der zweite farblose Cylinder dient zur Demonstration der *photochemischen Induction*. Belichtet man denselben statt durch das heftig und momentan wirkende Feuer des Magnesiumpulvers durch ein brennendes Magnesiumband, so vergehen mehrere Secunden ehe die Explosion eintritt. — Zur Darstellung von *Unterchlorigsäureanhydrid* leitet man über gelbes, vorher einige Stunden auf ca. 400° erhitzt Quecksilberoxyd, das sich in einer $^1/_2$ m langen mit Eis gekühlten horizontalen Glasröhre befindet, einen langsamen Chlorstrom und füllt durch Luftverdrängung mit dem austretenden Gase vertikal stehende enge Cylinder. Sobald die charakteristische, bräunliche, an verdünntes Untersalpetersäureanhydrid erinnernde Farbe des Chlormonoxyds die Cylinder gleichmäfsig erfüllt, kann man durch Hineinwerfen von Schwefelblumen oder Einführen eines brennenden Holzes die Zersetzung des Gases unter Feuererscheinung und pfeifendem Geräusch herbeiführen. Füllt man eine starkwandige Reagensröhre mit dem Gase an, verschliefst dieselbe mit einem gutschliefsenden Kautschukpfropfen und erhitzt den Boden der Röhre in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so tritt nach einigen Secunden ein fahler Blitz und eine sehr heftige aber gänzlich ungefährliche Explosion ein.

W. Holtz (1) schlägt vor zur Demonstration der Thatsache, dafs die *Metalle schlechte Absorbenten für Wärmestrahlen* sind, bei dem von Tyndall in seinem Buche über die Wärme angegebenen Versuch, an Stelle des Stück Goldpapiers, das an

(1) Ann. phys. [2] **20**, 703.

der Metallseite mit verschiedenen Papierstücken belegt und an der Papierseite mit Quecksilberjodid bestrichen ist, Papier, das mit dem viel empfindlicheren Kobaltchlorür bestrichen ist, zu verwenden; den Vesuch überhaupt so abzuändern, dafs man Schreibpapier auf der einen Seite mit Kobaltchlorürlösung bestreicht, auf der andern Seite an verschiedenen Stellen mit ächtem Blattgold beklebt.

Metalloïde.

M. Traube (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Activirung des Sauerstoffs* fortgesetzt. Dieselben beziehen sich auf die von Baumann (3) beobachtete Oxydation des *Kohlenoxyds* durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff und auf die Activirung des Sauerstoffs durch *Palladium*. Da die von Baumann beobachtete Trübung des Barytwassers möglicherweise auch von Baryumhyperoxyd herrühren konnte, so hat Er diesen Versuch wiederholt und in der That eine beträchtliche Bildung von Kohlensäure nachgewiesen. Um festzustellen, ob das Barythydrat selbst eine Rolle bei diesem Vorgang spiele, wurde ausgekochtes Wasser verwendet und auch hier eine reichliche Bildung von Kohlensäure nachgewiesen. Wasser allein oder Barytwasser geben dagegen keine Spur von Kohlensäure. Zur Erklärung dieses Oxydationsvorganges nimmt Er an, dafs das Palladiummetall selbst dabei eine wesentliche Rolle spiele. Es bilde zunächst mit Sauerstoff und Wasser *Wasserstoffhyperoxyd*, das erst in einem zweiten Stadium des Processes unter Beihilfe des Palladiums die Oxydation des Kohlenoxyds bewirke. Um diese letztere Möglichkeit festzustellen, liefs Er gut ausgeglühtes völlig wasserstofffreies Palladiumblech und 40 ccm 1,3 procentiges Wasserstoffhyperoxyd auf Kohlenoxyd 22 Stunden unter öfterem Schütteln einwirken und konnte hierbei eine unter sonst gleichen

(1) Ber. 1883, 123. — (2) JB. f. 1882, 218 ff. — (3) JB. f. 1881, 156.

Umständen weit gröfsere Menge Kohlensäure erhalten. Die Kohlensäure entsteht demnach bei dem Versuch von Baumann nicht während der Oxydation des mit Palladium verbundenen Wasserstoffs — hiebei bildet sich nur Wasserstoffhyperoxyd und wasserstofffreies Palladium — sondern durch Einwirkung dieser beiden letzteren Körper auf Kohlenoxyd. Auch hier braucht die langsame Verbrennung nicht von einer Activirung des Sauerstoffs begleitet zu sein. Den Beweis, dafs die langsame Verbrennung an sich die Oxydation anwesenden Kohlenoxyds nicht zu bewirken vermag, glaubt Er dadurch geführt zu haben, dafs unter für die Oxydation des Kohlenoxyds besonders günstigen Bedingungen durch Zink und Wasser keine Spur von Kohlensäure gebildet werde. Einen weiteren Beweis, dafs die Activirung des Sauerstoffs nicht von dem mit dem Palladium verbundenen Wasserstoff, sondern von dem Palladium selbst herrührt, findet Er darin, dafs ausgeglühtes Palladium mit Wasser, Kohlenoxyd und Sauerstoff zusammengebracht ebenfalls Kohlensäure erzeuge, wie Wasserstoffpalladium, und dafs am Ende des Versuchs sich gleichfalls Wasserstoffhyperoxyd nachweisen lasse. Das Auftreten des letzteren beruht aber auf einer ganz andern Ursache, als wie bei Anwendung von Wasserstoffpalladium. Im letzteren Falle entsteht es durch Autoxydation des Wasserstoffpalladiums, das schon mit Sauerstoff und Wasser allein Wasserstoffhyperoxyd bildet. Reines Palladium, das nicht zu den autoxydablen Körpern gehört, und mit Sauerstoff und Wasser geschüttelt weder Oxydation erleidet, noch Wasserstoffhyperoxyd bildet, bewirkt die Entstehung des letzteren Körpers erst unter Mitwirkung des Kohlenoxyds. Das Palladium, das keinen Sauerstoff aufnimmt und auch sonst kein Reductionsvermögen besitzt, steht in seinem chemischen Verhalten in einem ausgesprochenen Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, die alle mehr oder weniger kräftige Reductionsmittel sind und eben deshalb auch die Moleküle des Sauerstoffs zu Wasserstoffhyperoxyd reduciren können. Trotzdem ist es ein sehr kräftiger *Sauerstofferreger*. Entgegen der bisherigen Annahme sind die Erreger des Sauerstoffs nicht autoxydable (reducirende), sondern

gegen Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Wasser) indifferente Körper. Zink, ein sehr kräftig autoxydabler Körper, oxydirt weder Ammoniak noch Indigblauschwefelsäure. Kupfer nimmt bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht Sauerstoff auf, aber Indigblauschwefelsäure wird dabei nicht oxydirt. Eisenvitriol, mit Ammoniak übersättigt, läſst das Ammoniak gänzlich unberührt. Fast alle unedlen Metalle absorbiren bei Gegenwart von Ammoniak Sauerstoff, ohne (Kupfer ausgenommen) ersteres zu nitrificiren. Diese Thatsachen beweisen, daſs die lebhaftesten Autoxydationen nicht mit einer Activirung des Sauerstoffs verknüpft sind. Die Ausnahmen, wie beim Wasserstoffpalladium und Kupfer, sind nur scheinbare. Bei ersterem findet die Oxydation erst statt wenn es in activirendes Palladium, bei letzterem wenn es in Kupferoxyd übergegangen ist. Die autoxydablen Körper wirken auch bei Gegenwart von Sauerstoff nur reducirend. Will man die durch Reduction des Sauerstoffs bewirkte Wasserstoffhyperoxydbildung eine Activirung nennen, so ist dieselbe jedenfalls intensiv wie extensiv eine überaus schwache, insofern sie nur selten und dann nur in äuſserst geringem Maſse zur Oxydation daneben befindlicher *dysoxydabler* (1) Körper führt. Solche Körper, wie z. B. Indigoschwefelsäure, werden durch das intermediär auftretende Wasserstoffhyperoxyd spurenweise oxydirt, da auch in diesen Fällen fast der gesammte, in den meisten Fällen aller aufgenommene Sauerstoff auf die autoxydablen Körper selbst übergeht. Im Gegentheil wird durch einen Sauerstofferreger, wie Palladium, der gesammte in Action tretende Sauerstoff von dem dysoxydablen Körper allein in Beschlag genommen. Von Sauerstofferregern existirt nur eine beschränkte Zahl. Es gehören hierher 1) die *Edelmetalle*; 2) *Kupferoxyd*

(1) Dysoxydable Körper (δυς = schlecht) nennt Traube (vgl. Ber. 1884, 468) solche, die nicht durch passiven, sondern nur durch activirten oder schwach gebundenen Sauerstoff oxydirt werden, im Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, deren Oxydation schon durch passiven Sauerstoff erfolgt. Um einer Verwechslung mit desoxydabel vorzubeugen, schlägt Er vor die Benennung dysoxydabel in „bradoxydabel“ (von βραδος = träge) umzuändern.

(in gewissen Lösungen); 3) die *Alkalien* (in äußerst seltenen Fällen); 4) der *Phosphor*. Der letztere ist allerdings autoxydabel, doch kann es nicht zweifelhaft sein, daß er die Activirung des Sauerstoffs nicht durch seine Autoxydation bewirkt. Außer diesen giebt es noch zahlreiche Körper, welche den Sauerstoff unter Mitwirkung des Sonnenlichts erregen. Leinöl, Weingeist, Holzgeist, Citronen- und Essigsäure, Schwefelwasserstoff, besonders auch Weinsäure und schweflige Säure zerstören Indigolösung beim Schütteln mit Luft im Sonnenlicht. Aether, Bittermandelöl, Terpentinöl und andere ätherische Oele beladen sich dem Sonnenlicht ausgesetzt mit Sauerstoff und erlangen dadurch die Fähigkeit nachher auch im Dunkeln Oxydationswirkungen hervorzurufen. Alle diese Körper können jedoch nicht ohne Vorbehalt als Sauerstofferreger betrachtet werden, da sie als solche unwirksam sind, ohne ein zweites Agens, das Sonnenlicht.

F. Hoppe-Seyler (1) sucht die Auffassung M. Traube's (2) über die Ursache der durch nascirenden Wasserstoff bewirkten Oxydationen und Dessen gegen Seine (3) Angaben über die *Activirung des Sauerstoffs* erhobenen Einwände zu wiederlegen. Die Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff im statu nascendi war von Ihm begründet durch die Reactionen : 1) daß *Palladiumwasserstoff* in Berührung mit Sauerstoff Jodkaliumstärkelösung blau färbt; 2) daß diese Körper Indigcarminlösung unter Gelbfärbung oxydiren; 3) daß sie Oxyhämoglobinlösung zu Methämoglobin oxydiren; 4) daß sie Ammoniak zu salpetriger Säure oxydiren. Diese kräftigen Oxydationen erfolgen constant und je nach ihrer Empfindlichkeit mit verschiedener Geschwindigkeit; sie erfolgen dagegen nicht, wenn frisch geglühtes Palladium angewendet wird; sie erfolgen außerdem nicht mit verdünnter reiner und neutraler Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, gleichgültig ob Palladium zugegen ist oder nicht, nur muß das Metall vorher ausgeglüht gewesen sein. Stellt man ein aus-

(1) Ber. 1883, 117. — (2) JB. f. 1882, 218 f. und die vorstehende Abhandlung. — (3) JB. f. 1879, 189 f.

geglühtes Platin- oder Palladiumblech in eine Mischung von *Indigcarminlösung* und etwas *Wasserstoffhyperoxyd*, so behält die Lösung tagelang ihre blaue Farbe, während die gleiche Lösung allmählich verblafst, wenn das Palladium mit Wasserstoff beladen ist. *Oxyhämoglobin* zerlegt das Wasserstoffhyperoxyd ziemlich schnell zu Wasser und indifferentem Sauerstoff, ohne dafs der Farbstoff selbst eine Aenderung erleidet; activer Sauerstoff und Ozon führt ihn dagegen in *Methämoglobin* über. Ob Wasserstoffhyperoxyd durch nascirenden Wasserstoff zerlegt wird, läfst sich mittelst Palladiumwasserstoffs nicht nachweisen, weil es durch Palladium allmählich zu Wasser und Sauerstoff zerlegt wird. Fügt man Eisenoxydulsalz oder andere sich mit indifferentem Sauerstoff selbst oxydirende Stoffe zum Wasserstoffhyperoxyd, so tritt kräftige Oxydation von Indigcarminlösung u. s. w. ein. Die Behauptung von Traube, dafs die Oxydation des *Benzols* ohne Gegenwart von nascirendem Wasserstoff, beim Schütteln mit Luft geschehe, ist nicht richtig; mit ausgeglühtem Palladium bildet sich unter diesen Umständen kein Phenol. Auch werden beim Schütteln von Petroläther mit Natronlauge und Luft kaum geringe Mengen von Oxydationsproducten erhalten. — In einem Zusatz macht Er noch auf eine interessante Parallele zwischen der von St. Claire-Deville und Debray (1) beobachteten Zerlegung der *Ameisensäure* durch *Rhodiummohr* und der Gährung dieser Säure durch *Kloakenschlamm* aufmerksam. Sowie man mit wenig Kloakenschlamm bei Ausschlufs der atmosphärischen Luft fast unbegrenzte Mengen von ameisensaurem Calcium in Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen kann, gelingt dies auch mit Rhodiummohr, wie man ihn durch Zersetzung von Rhodiumhexachloridchlornatrium mit Ameisensäure erhält. Das Rhodium wirkt hier ähnlich einem Ferment, indem es selbst unverändert aus der Zersetzung hervorgeht. Diese Zersetzung eignet sich auch recht gut als *Vorlesungsversuch*. Er hat dabei nachweisen können, dafs auch hier der freiwerdende Wasserstoff

(1) JB. f. 1874, 296.

bezw. der Rhodiumasserstoff den Sauerstoff activire. Bei Gegenwart von freiem oder kohlens. Ammoniak nimmt die Wirkung des Rhodiums ab und erlischt gänzlich; ebenso wurde das Rhodiummohr unwirksam, als es mit etwas Eisenoxyd, Gyps, Calciumformiat und Wasser eingeschlossen stand. Das Rhodiummohr mufste wieder in das Hexachloridchlornatrium verwandelt und von Neuem reducirt werden, um wirksamen Rhodiummohr zu erhalten. Auf Milchsäure, Glycerin und Traubenzucker wirkt Rhodiummohr nicht ein. Das Rhodium ist auch im Stande sich mit Wasserstoff zu beladen und dann ähnliche Reductions- und Oxydationserscheinungen hervorzubringen wie Wasserstoffpalladium. *Wasserstoffhyperoxyd* wird durch Rhodiummohr stürmisch zu Wasser und indifferentem Sauerstoff zerlegt, gleichgültig ob sich im Rhodium Wasserstoff befindet oder nicht. Diese einem Fäulnifsferment ähnliche Wirkung des Rhodiums ist um so interessanter, als das Rhodium vollkommen unlöslich ist und damit der Beweis geliefert wird, dafs auch Spaltungen wie die der Ameisensäure und des Alkohols unter Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche fester Körper erfolgen können, dafs es somit auch ungelöste *Fermente* giebt.

M. Traube (1) vertheidigt in einer längeren Erwiderung Seine Theorie (2) gegen die Einwendungen von Hoppe-Seyler (3) und die von Diesem aufgestellte Hypothese von der Sauerstofferregung durch nascirenden Wasserstoff. Er schliefst mit den Worten : Wasserstoffpalladium giebt keinen nascirenden Wasserstoff, nascirender Wasserstoff activirt den Sauerstoff nicht und die lebenden Gewebe entwickeln keinen Wasserstoff; die activirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs aber beruht auf der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, das theils direct, theils unter Mitwirkung des Palladiummetalls Oxydationen bewirkt.

F. Hoppe-Seyler (4) entgegnet hierauf unter Mittheilung weiterer Versuche, welche über die Bildung und Zersetzung des

(1) Ber. 1883, 1201. — (2) JB. f. 1882, 218 ff. und dieser JB. S. 265 ff. — (3) Dieser JB. S. 268 ff. — (4) Ber. 1883, 1917.

Wasserstoffhyperoxyds und die Bildung der *salpetrigen Säure* Aufschlufs geben und weiterhin beweisen sollen, dafs der Wasserstoff im statu nascendi ebenso wie andere sich leicht selbstoxydirende Stoffe den indifferenten Sauerstoff in *activen Sauerstoff* umwandeln kann. Bekanntlich wird Wasserstoffhyperoxyd durch Platin, Palladium, Rhodium zu indifferentem Sauerstoff und Wasser zerlegt und zwar langsam durch diese Metalle als Blech, rasch bei feiner Vertheilung als Mohr. Diese Zerlegung erfolgt auch, wenn die Metalle mit Wasserstoff beladen sind. Je concentrirter die Wasserstoffhyperoxydlösung ist, desto heftiger beginnt die Zerlegung beim Einbringen der Metalle, mäfsigt sich allmählich und wird schliefslich kaum bemerkbar. In einem Versuche mit ausgeglühtem Rhodiummohr hörte die erkennbare Gasentwicklung auf, als der Gehalt der Flüssigkeit ungefähr 20 mg Wasserstoffhyperoxyd im Liter betrug. Wenn man unter möglichst günstigen Verhältnissen mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech mit etwas Wasser und atmosphärischer Luft schüttelt, so erreicht der Gehalt des Wassers an Wasserstoffhyperoxyd gewöhnlich nie mehr als 2 mg im Liter. Das höchste, was einmal erreicht wurde, war 6 mg im Liter. Daraus ergiebt sich, dafs es sich nicht, wie Traube angiebt, um eine reichliche Bildung von Wasserstoffhyperoxyd handelt, sondern nur um Spuren. Bei Anwesenheit von Stoffen, welche durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt werden, kann es begreiflicherweise nicht entstehen; so ist bekannt, dafs Wasserstoffhyperoxyd den Eisenvitriol rasch oxydirt, und gegen Wasserstoff im statu nascendi verhält es sich nicht wesentlich anders. Wird Wasserstoffhyperoxyd aber unter Oxydation von Eisenvitriol oder Wasserstoff zersetzt, so tritt zugleich kräftige Oxydation vorhandener oxydabler Stoffe ein, während diese Oxydation durch Wasserstoffhyperoxyd allein nicht erfolgt. Ebenso wirkt der aus Palladiumwasserstoff frei werdende Wasserstoff, nur wird hierbei das Wasserstoffhyperoxyd auch theilweise durch Palladium unter Bildung von indifferentem Sauerstoff zerlegt, so dafs sich kaum bestimmen läfst, in wie weit der letztere oder das Wasserstoffhyperoxyd zur Oxydation herangezogen wird. Bei passender Anordnung

läſst sich auch durch Elektrolyse in einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Lösung mit dem an der Platinelektrode sich entwickelnden Wasserstoff Indigoschwefelsäure kräftig oxydiren. Ausgeglühtes Platin- oder Palladiumblech übt auf das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu *Indigoschwefelsäure* keinen Einfluſs aus und die Geschwindigkeit der Oxydation ist nicht abhängig vom Gehalt der Lösung an Wasserstoffhyperoxyd, sondern allein von der Menge des freiwerdenden Wasserstoffs. Viel complicirter ist das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen *Ammoniak.* Beim Stehen selbst starker Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd und etwas Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Natronhydrat oder -carbonat findet keine Nitritbildung statt; sehr schnell aber tritt dieselbe ein, wenn die Flüssigkeit in einer Retorte siedend auf ein kleines Volumen eingedampft wird. Enthält die Lösung nur geringe Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, so können die Reactionen auf salpetrige Säure mit Sulfanilsäure, Naphtylamin oder Phenylendiamin vorgenommen werden, aber schon bei weniger als 0,01 Proc. H_2O_2-Gehalt werden diese Reagentien zersetzt. Stellt man in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak ein ausgeglühtes Palladium- oder Platinblech, so ist nach 24 Stunden eine geringe Spur Nitrit nachzuweisen, während die mit dem Metall nicht in Berührung gebrachte Flüssigkeit noch kein Nitrit enthält. Die gleiche Nitritbildung erhält man in wenigen Stunden durch ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech, nach 24 Stunden ist sie wohl zehnmal so stark als ohne Wasserstoff. So wie Palladiumwasserstoff wirken auch kleine Mengen Zinkstaub. Die Nitritbildung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt stets nur langsam. Wird aus Palladiumblech, frisch mit Wasserstoff beladen, letzterer unter Schäumen frei, oder wird auf Zink starkes Ammoniak gebracht, so bildet sich nicht nachweisbar salpetrige Säure, ebensowenig bei Zusatz von Eisensulfat zu einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. Eisenoxydulhydrat und Zink oxydiren sich viel leichter als Ammoniak, sie reduciren auch Nitrit zu Ammoniak, ebenso geschieht dieſs durch Palladiumwasserstoff bei Abwesen-

heit von Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd. Gefälltes Schwefeleisen mit Wasser, Ammoniak und Luft geschüttelt, giebt nur Schwefel, Eisenoxydhydrat und etwas thioschwefelsaures Salz, aber keine Spur von Nitrit. Einen früheren Versuch (1), bei welchem sich Bildung von salpetriger Säure durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Wasser, Stickstoff und Sauerstoff ergeben hatte, wurde von Ihm unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Cautelen zur sicheren Vermeidung des Zutritts von Ammoniak und salpetriger Säure wiederholt, und liefs sich mittelst Jodkaliumkleister, mit Sulfanilsäure und mit Naphtylamin deutlich die Reaction auf salpetrige Säure erhalten. Die Anschauung von Traube, dafs das Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs entstehe, hat Er zuerst ausgesprochen, es ist aber die Quantität des Wasserstoffhyperoxyds nie reichlich, kann nicht reichlich sein und mufs beim Vorhandensein oxydabler Stoffe durch den weiterhin frei werdenden Wasserstoff, ebenso wie der indifferente Sauerstoff selbst zersetzt und zu Oxydationen verwendet werden. Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bedingt die höchste Oxydation des Wasserstoffs, und sie erläutert ebenso wie die Oxydation der Indigoschwefelsäure, des Ammoniaks u. s. w. die Richtigkeit Seines Ausspruchs, dafs der Wasserstoff im statu nascendi den indifferenten Sauerstoff zu kräftiger Oxydation befähigt, ihn activ macht.

J. Remsen und E. H. Keiser (2) konnten beim Darüberleiten von *Luft und Kohlenoxyd* über feuchten Phosphor keine *Kohlensäure* erhalten. Sie glauben daher, dafs das von Baumann (3) beobachtete und durch Bildung von *activem Sauerstoff* erklärte Auftreten von Kohlensäure durch die Einwirkung des Ozons auf die Korke oder Gummischläuche des Apparats verursacht worden sei. Als unter den gewöhnlichen Umständen ganz reine Luft durch den Apparat geleitet wurde, konnte gleichfalls Kohlensäure nachgewiesen werden, und erst als durch

(1) JB. f. 1879, 189. — (2) Am. Chem. J. 4, 454; Chem. News 48, 199; vgl. auch JB. f. 1882, 223. — (3) JB. f. 1881, 156.

Bedecken der Korke mit einer Schicht Quecksilber die directe Berührung mit dem Ozon vermieden wurde, trat keine Kohlensäure mehr auf; es wurde dann aber auch mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Luft keine Kohlensäure erhalten.

E. Baumann (1) fand jedoch bei einer Wiederholung Seines Versuchs mittelst eines Apparats, der nur aus Glas bestand und dessen einzelne Theile durch weiche Glasschliffe unter Ausschlufs von Fett u. s. w. verbunden werden konnten, Seine früheren (2) Angaben durchaus bestätigt. Bei einem Versuch waren innerhalb 15 Stunden 2,6 Proc.; bei einem zweiten innerhalb 12 Stunden 1,3 Proc. der Gesammtmenge des *Kohlenoxyds* in *Kohlensäure* übergeführt worden. Gegen die Erklärung von Traube (3), dafs die Oxydation des Kohlenoxyds durch das Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Palladium erfolge, spricht schon der Umstand, dafs bei Seinem früheren Versuche die Bedingungen wesentlich andere waren, indem nur feuchte Luft und Kohlenoxyd über trockenen Palladiumwasserstoff geleitet wurde. Er hat nun geprüft, ob und in welchen Mengen Wasserstoffhyperoxyd unter diesen Umständen gebildet werde; der Versuch lehrte jedoch, dafs auch nach Stunden und Tage langem Ueberleiten feuchter Luft über Palladiumwasserstoff Wasserstoffhyperoxyd weder auf dem Palladiumblech, noch in den in der Röhre verdichteten Wassertröpfchen, noch in dem vorgelegten Wasser nachgewiesen werden konnte. Die Oxydation des Kohlenoxyds erfolgt also hier unter Umständen, wo das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd nicht nachgewiesen werden kann. Die von Traube beobachtete Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserstoffhyperoxyd und Palladium hat auch Er regelmäfsig beobachtet, aber nur wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt angewendet wurden; bei gröfserer Verdünnung, selbst wenn noch weit mehr Wasserstoffhyperoxyd als in dem mit Palladiumwasserstoff geschüttelten Wasser enthalten ist, wird die Oxydation des Kohlenoxyds nicht mehr deutlich. Bei der Zersetzung des Wasserstoff-

(1) Ber. 1883, 2146. — (2) JB. f. 1881, 156. — (3) Dieser JB. S. 265.

hyperoxyds ist das Auftreten des *Ozons* bisher nicht beobachtet worden. Letzteres tritt aber auf, wenn Wasserstoffhyperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird, daneben so reichlich activer Sauerstoff, daſs Kohlenoxyd viel kräftiger oxydirt wird als bei allen früheren Versuchen. Die Oxydation wird hier nicht etwa durch die Concentration des Wasserstoffhyperoxyds bewirkt, sondern durch den entwickelten Sauerstoff, denn die Oxydation ist nicht nach der Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffhyperoxyd am ergiebigsten, sondern erst dann, wenn nach dem Erkalten der Mischung eine langsame und allmähliche Entwicklung von Sauerstoff eingetreten ist. Er glaubt, daſs eine Discussion der entgegenstehenden Anschauungen von Hoppe-Seyler und Traube zu keinem Ergebniſs führen werde, da sich alle Dinge von zwei und meistens noch von mehr Gesichtspunkten betrachten lassen. Bis jetzt hält Er jedoch an der Interpretation der Oxydationserscheinungen, welche nach Hoppe-Seyler, Leeds (unten) u. A. auf der Wirkung des activen oder nascirenden Sauerstoffs beruht, fest und zwar erstens, weil sie die ungleich einfachere Vorstellung ist, zweitens weil sie eine bei weitem gröſsere Zahl von Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurtheilen läſst, drittens weil sie eine Reihe von Thatsachen sich unterordnet, welche nach der Hypothese von Traube bis jetzt nicht untergebracht werden können, wie die Entstehung von Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und activem Sauerstoff bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft.

Auch A. R. Leeds (1) sucht in einer ausführlichen Entgegnung die Einwände von J. Remsen und Keiser (2) gegen die Umwandlung des *Kohlenoxyds* in *Kohlensäure* durch den mittelst feuchten Phosphors *activ gemachten Sauerstoff* zu widerlegen. Indem Er bei Seinen wiederholt angestellten Versuchen sorgfältig jede Berührung des Ozons mit organischen Substanzen ausschloſs, konnte Er die Bildung von Kohlensäure nicht nur nachweisen, sondern sogar quantitativ bestimmen.

(1) Chem. News 48, 25 bis 29. — (2) Dieser JB. S. 273.

Darauf hin wiederholten J. Remsen und E. H. Keiser (1) Ihre Versuche nochmals unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaſsregeln und Anwendung gröſserer Gasmengen und constatirten, daſs schon durch Luft allein eine ebenso starke Trübung des Barytwassers eintrat, als wenn während der gleichen Zeitdauer ein Gemenge von Luft und Kohlenoxyd durch den Apparat hindurchgeleitet worden wäre. Die Ursache dieser Kohlensäureentwicklung lag in einem Kohlenstoffgehalt des angewandten Phosphors, der auch durch Oxydation des Phosphors mit Chromsäure nachgewiesen werden konnte. Sie halten daher Ihre Behauptung, daſs durch feuchten Phosphor und Luft *Kohlenoxyd* nicht oxydirt werde, aufrecht.

W. Spring (2) hat eine umfangreiche Untersuchung angestellt, um die verschiedenartige Farbe der natürlich vorkommenden Gewässer zu erklären. Er benützte zu diesem Ende 5 m lange Glasröhren, welche durch Glasplatten verschlossen und mit einer Vorrichtung zum Füllen versehen, und zur Vermeidung jeder seitlichen Belichtung mit schwarzen Hüllen umgeben waren. In diesen Röhren zeigte nun gewöhnliches destillirtes *Wasser* eine hellgrüne Farbe, wie eine Lösung von Eisenvitriol. Frisch destillirtes Wasser besaſs eine ziemlich reine himmelblaue Farbe, aber nach 70stündigem Aufenthalt in den Röhren war es ebenso grün wie das erste, ohne jedoch an Durchsichtigkeit eingebüſst zu haben. Dadurch waren Verunreinigungen im destillirten Wasser nachgewiesen, welche allmählich eine Veränderung erlitten und welche nur organischer Natur sein konnten. Daſs dies der Fall, ergab sich auch daraus, daſs als Er die Röhren abermals mit blauem destillirtem Wasser füllte, das Wasser der einen aber noch mit etwas Quecksilberchlorid versetzte, sich in dieser Röhre die blaue Farbe unverändert erhielt, während das Wasser in den anderen Röhren wieder grün geworden war. Diese grüne Farbe verschwand einigermaſsen wieder, als auch hier Quecksilberchlorid zugesetzt wurde. Alles dies deutet darauf hin, daſs im destillirten Wasser niedere Organismen vor-

(1) Am. Chem. J. 5, 424. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] 5, 55.

handen sind, welche sich darin weiter entwickeln können. In der That sind auch schon früher von Tyndall, Stas u. A. organische Substanzen im destillirten Wasser nachgewiesen worden. Er stellte nun nach der Stas'schen Methode ganz reines destillirtes Wasser dar, und dieses zeigte in den sorgfältig gereinigten Röhren eine blaue Farbe von gröfster Reinheit. Diese blaue Farbe, welche sich auch beim Stehen nicht mehr verändert, ist dem reinen Wasser eigenthümlich und rührt nicht von der Gegenwart unsichtbarer fremder Körperchen und der dadurch veranlafsten Reflexion des Lichtes her. Andere durchsichtige Flüssigkeiten, wie Amyl- und Aethylalkohol, Essigsäure sind auch in der 5 m langen Röhre farblos und ohne Andeutung von Blau. Um die Farbenverschiedenheit der natürlichen Wässer zu erklären, wurde mit reinem Kalk ein klares Kalkwasser dargestellt und dieses mit einer Lösung von Kohlensäure in Wasser versetzt, bis die Bildung eines kaum sichtbaren Niederschlags von kohlensaurem Kalk eintrat. Ein solches Wasser war in der 5 m langen Röhre vollkommen undurchsichtig. Als es mit destillirtem Wasser verdünnt und mit Kohlensäure bis zum Wiederauflösen des Calciumcarbonats behandelt wurde, liefs es in dem Mafse, wie die Undurchsichtigkeit verschwand, zuerst braunes, dann gelbes, grünes und endlich nach langem Einströmen von Kohlensäure wieder blaues Licht durch, das aber einen Stich ins Grüne hatte. Durch die vereinigte Wirkung von *Kohlensäure* und *Kalk* kann man somit alle Farben der natürlichen Wässer nachahmen, von der Undurchsichtigkeit bis zum Grünblau. Andere unlösliche Körper, Baryumcarbonat, Kieselsäure, Chlorsilber geben genau dieselben Resultate. Ein Lichtstrahl von gegebener Intensität kann nicht durch eine ziemlich dicke Flüssigkeitsschicht hindurchgehen, in welcher fremde Körper von hinreichender Gröfse schweben, selbst wenn diese Körper farblos und durchsichtig sind. Denn auch durch sehr kleine Tröpfchen Amylalkohol trübe gemachtes Wasser ist bei hinreichender Dicke und zwar für eine gegebene Lichtintensität undurchsichtig, bei stärkerer Beleuchtung ist sie gelb und bei noch stärkerer farblos. Diese Erscheinung

läfst sich dadurch erklären, dafs wenn weifses Licht bei seinem Durchgang einen Wiederstand erfährt, die intensivsten gelben Strahlen zuletzt ausgelöscht werden. Die gelbe Farbe, welche suspendirte Körperchen zeigen, verschwindet bei Kalkwasser nicht, auch wenn sich der kohlensaure Kalk abgesetzt hat. Das klar gewordene Wasser zeigte in der Röhre eine grüne Farbe und behielt diese Farbe constant. Ebenso verhielt sich Wasser, in welchem saurer kohlensaurer Kalk gelöst war, ein Theil des Kalks aber als kohlensaurer Kalk sich ausgeschieden hatte. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs ein Widerstand gegen den Durchgang des Lichtes bereits in den gesättigten Lösungen vorhanden ist. Zu solchen mit den „Tyndall'schen Wolken" vergleichbaren Niederschlägen sind besonders die Lösungen sehr schwer löslicher Salze geneigt, und je nach den Mengenverhältnissen dieser Niederschläge werden sich durch Mischung mit dem Blau alle möglichen Uebergänge zwischen diesem und dem Gelb bis zur vollkommenen Undurchsichtigkeit ausbilden können. In der Natur kommen besonders die Carbonate des Calciums und Magnesiums, Kieselsäure und Thonerde in Betracht. Die blauen Gewässer sind vollkommene Lösungen, in den grünen ist wegen Mangel an Kohlensäure oder wegen der Gegenwart eines anderen Salzes die Lösung des Carbonats oder Silicats eine weniger vollkommene, sie nähert sich dem Zustand beginnender Ausscheidung und dadurch wird dem blauen gelbes Licht beigemengt. Einen Beleg für diese Erklärung bietet das Verhältnifs der freien Kohlensäure zum kohlens. Kalk im „grünen" *Rhein* und in der „blauen" *Rhone*. Im Rhein kommen auf 1356 Thle. Carbonat 76 Thle. Kohlensäure, in der Rhone aber auf 786 Thle. Carbonat 79,5 Thle. Kohlensäure. Weiter stimmt mit dieser Erklärung die Thatsache überein, dafs das blaue Wasser des *Achensees* grün wird, wo es an flacher Küste die Kalksteine bespült, also mehr Kalk im Verhältnifs seiner Kohlensäure aufzunehmen vermag.

E. Maumené(1) beschrieb verschiedene *Chlorhydrate*: eines von der Zusammensetzung $Cl_2 . 12 H_2O$, ein anderes: $Cl_2 . 4 H_2O$

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 397; Chem. News **47**, 145.

und ein drittes : $Cl_2 . 7 H_2O$, deren Existenz man nach Seiner Theorie habe voraussehen können. Er hebt nachdrücklich hervor, dafs diese Theorie bis jetzt durch keine exacte Untersuchung einen Widerspruch erfahren habe.

R. Cowper (1) wies nach, dafs vollkommen trockenes *Chlor*, wie diefs schon Wanklyn (2) beim Natrium beobachtet hat, auch auf manche andere Metalle keine Wirkung ausübt. Das unächte *Blattgold*, das sich bekanntlich mit gewöhnlichem Chlor unter Feuererscheinung vereinigt, bleibt, wenn man es gut getrocknet mit ebenfalls sorgfältig getrocknetem Chlor zusammenbringt, auch nach Monaten unverändert; setzt man jedoch einen Tropfen Wasser zu, so tritt die Reaction sofort ein. Ebenso wirkungslos ist trockenes Chlor gegen *Zinkfolie*, auch *Magnesium* wird nicht, *Silber* sehr langsam, *Wismuth* nur oberflächlich, *Zinn* in der Form von Stanniol dagegen rasch und unter Wärmeentwicklung angegriffen; *Arsen* und *Antimon* verbinden sich indefs sofort und unter Feuererscheinung mit Chlor. Es verdient bemerkt zu werden, dafs diese drei Metalle flüssige und flüchtige Chloride bilden. *Quecksilber* scheint von trockenem wie feuchtem Chlor gleich energisch angegriffen zu werden. Ein Stück *Kalium* entzündete sich im Chlorstrom, doch scheint diefs auf die anhaftende Hydratschicht zurückzuführen zu sein. Als Kalium in einer Röhre, welche trockene Luft enthielt, eingeschmolzen und darin so lange erhitzt wurde, bis aller Sauerstoff absorbirt war und eine blanke Oberfläche des Kaliums erhalten wurde, bedeckte es sich beim Zutreten von Chlor, das zuerst über Chlorcalcium, dann über Zinkfeile (3) geleitet wurde, nur langsam mit einer purpurrothen Schicht des schon von Rose beschriebenen Subchlorids und entzündete sich erst, als das Metall weit über den Schmelzpunkt erhitzt wurde. Wird die purpurrothe Verbindung im Vacuum erhitzt, so wird sie in Kaliummetall und Kaliumchlorid zersetzt.

(1) Chem. Soc. J. 43, 153; Chem. News 47, 70. — (2) JB. f. 1869, 252. — (3) Das Ueberleiten über Zinkfeile empfiehlt Cowper als das sicherste Mittel, um *Chlor* von den letzten Spuren Wasser zu befreien.

Nach W. B. Hart (1) liegt die Ursache der gelben Färbung der *rohen Chlorwasserstoffsäure* häufig in einem *Selengehalt* derselben. — Nach Th. Bayley (2) wird die gelbe Farbe von organischen Stoffen verursacht.

C. Hensgen (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Einwirkung der *Salzsäure* auf *wasserfreie Sulfate* auf die *Sulfate des Blei's, Zinks, Nickels, Kobalts, Chroms, Eisenoxyds und Silbers* ausgedehnt. Keines dieser Salze, mit Ausnahme des *Silbersulfats,* wurde weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° von trockenem Salzsäuregas angegriffen. Das Silbersulfat absorbirte bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Chlorwasserstoff unter bemerkbarer Wärmeentwicklung und verwandelte sich vollständig in Chlorsilber. Beim Erhitzen bis auf 300° fand die beim Kupfersulfat beobachtete umgekehrte Reaction nicht statt, sondern die Schwefelsäure konnte vollkommen in einem Luftstrom verjagt werden. Unter den genannten Salzen ist das Silbersulfat dasjenige, welches bei der Unwandlung in Chlorid die meiste Wärme entwickelt. Die Sulfate des Blei's und Zinks entwickeln bei der Umwandlung in Chlorid gleichfalls Wärme, aber viel weniger als das Silbersulfat. Es ist zu bemerken, daſs diese beiden Salze von dem Salzsäuregas erst bei einer Temperatur angegriffen werden, welche sehr nahe derjenigen liegt, bei welcher sie sich in Oxyd und Schwefeltrioxyd zersetzen, d. h. zwischen 250 und 300° beim Bleisulfat und zwischen 225 und 250° beim Zinksulfat.

C. W. Blomstrand (5) hat, veranlaſst durch eine experimentelle Kritik W. Spring's (6) Seiner Ansichten über die Constitution der *Chlorsäuren,* eine längere theoretische Abhandlung veröffentlicht, worin Er die Berechtigung der vom elektrochemischen Standpunkte aus geforderten verschiedenen Valenz der Chloratome in den Sauerstoffsäuren des Chlors nachzuweisen versucht.

(1) Chem. News **48**, 193 (Corresp.). — (2) Chem. News **48**, 236 (Corresp.). — (3) Rec. Trav. chim. **2**, 124 (Ausz.). — (4) JB. f. 1878, 218; f. 1877, 211. — (5) Ber. 1883, 183. — (6) Bull. Acad. Belg. **39**, 882.

W. R. Dunstan und F. Ransom (1) haben die Einwirkung des *Chlors* auf Lösungen von *Natriumcarbonat* näher untersucht. Darnach besteht die erste Einwirkung des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Gefrierpunkt in der Bildung von Chlornatrium, unterchlorigs. Natrium und saurem kohlens. Natrium. Bei weiterer Einwirkung des Chlors findet eine starke Kohlensäureentwicklung statt, und in der Flüssigkeit befindet sich jetzt freie *unterchlorige Säure*, indem sowohl das Natriumhypochlorit als auch das Dicarbonat durch das überschüssige Chlor in Chlornatrium und unterchlorige Säure zerlegt wird. Die Flüssigkeit enthält meistens auch noch Natriumchlorat, welches nach Ihnen durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Chlornatrium entstanden ist. Die Bildung von Natriumchlorat findet ausschließlich statt, wenn Chlor auf eine siedende Lösung von kohlens. Natrium einwirkt.

G. Lunge und P. Naef (2) haben gegenüber Kraut (3) durch eine wiederholte genaue Experimentaluntersuchung (4) den Beweis, daß der *Chlorkalk* im Wesentlichen aus einer noch Hydratwasser enthaltenden *Verbindung* ClCaOCl und nicht aus einem bloßen mechanischen Gemisch von *Chlorcalcium* und *unterchlorigs. Kalk* bestehe, weiter zu begründen versucht. Die Resultate dieser Arbeit sind die folgenden : die Annahme einer Zersetzung von Chlorcalcium durch gemeinsame Wirkung von Kohlensäure und unterchlorige Säure ist eine Vermengung zweier auf einander folgender Reactionen. Unterchlorigsäureanhydrid zersetzt Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Chlor und unter Bildung eines Gemenges von Chlorkalk mit überschüssigem Chlorcalcium und vermuthlich etwas unterchlorigs. Kalk, aber ohne freien Aetzkalk. Die zersetzende Wirkung der Kohlensäure auf den Chlorkalk unter Austreibung von Chlor könnte allerdings auch in der Weise erklärt werden, daß die Kohlensäure zunächst aus dem unter-

(1) Pharm. J. Tans. [3] **13**, 668. — (2) Ann. Chem. **219**, 129; Dingl. pol. J. **248**, 337. — (3) JB. f. 1882, 265. — (4) Vgl. Lunge und Schäppi, JB. f. 1880, 1273.

chlorigs. Kalk die unterchlorige Säure austreibt, welche dann mit daneben vorhandenem Chlorcalcium unter Freiwerden von Chlor sich umsetzt, aber der Umstand, daſs in dem ausgetriebenen Gas nur Spuren von unterchloriger Säure nachweisbar sind, spricht gegen diese Annahme. Lithionhydrat wird schon in ganz trockenem Zustand, aber erheblich mehr (bis zu 88 Proc. des Hydrats) bei Gegenwart von etwas Krystallwasser, durch Chlor in *Chlorlithion*, LiOCl + LiCl, verwandelt. Dasselbe ist sehr wenig beständig gegen überschüssiges Chlor und zerfällt dabei theilweise in LiCl und O, dagegen ist es unverhältnismäſsig beständiger als Chlorkalk gegen Kohlensäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur minimale Mengen von Chlor und unterchloriger Säure und erst bei höherer Temperatur ein wenig mehr frei macht, während die Hauptmenge des Chlorlithions theils in Lithiumchlorid und -chlorat, theils in Lithiumchlorid und Sauerstoff zerfällt. Ein ganz bedeutender Bruchtheil des aus Chlorlithion ausgetriebenen Gases ist nicht Chlor, sondern Unterchlorigsäureanhydrid. Das Verhalten des Chlorlithions gegen Kohlensäure ist daher ganz verschieden von dem des Chlorkalks, so daſs eine gleiche Constitution sehr unwahrscheinlich ist. Dem Chlorkalk ähnliche Producte lassen sich auch mit Baryum und Strontium darstellen (1), der *Chlorbaryt* jedoch nur unter gewissen noch nicht genau bekannten Umständen; der *Chlorstrontian* ist dagegen darstellbar und verhält sich gegen Kohlensäure vollkommen genau wie Chlorkalk.

K. Kraut (2) weist in einer sehr gründlichen Widerlegung die von Lunge (3) gegen Seine Arbeit erhobenen Vorwürfe als unberechtigt zurück und theilt am Schluſs derselben Seine Ansicht über den *Chlorkalk* mit. Als Chlorkalk bezeichnet Er das durch Einwirkung von 4 At. Chlor auf 3 Mol. Kalk ohne Austritt eines anderen Körpers erzeugte Product, das Er für ein Gemenge von gleichen Molekülen Chlorcalcium und unter-

(1) Vgl. Göpner, Dingl. pol. J. 209, 204; Konigel-Weisberg, JB. f. 1879, 237. — (2) Ann. Chem. 221, 108. — (3) Siehe vorstehende Mittheilung.

chlorigs. Kalk hält; das dritte Molekül Kalk ist mit einem dieser beiden Salze zu einem basischen Salz verbunden und darin liegt der Grund, weshalb nicht 6, sondern nur 4 At. Chlor auf 3 Mol. Kalkhydrat wirken. Die 3 Mol. Wasser gehören zum Chlorkalk, können aber vielleicht theilweise ohne Zerstörung der bleichenden Verbindung entfernt werden. Bei mehr Wasser beginnt eine Zersetzung des basischen Salzes in Kalkhydrat und Chlorcalcium oder unterchlorigs. Kalk, und das erstere wird fähig wieder Chlor aufzunehmen, bis endlich bei genügendem Wassergehalt dieselben Verhältnisse wie in wässeriger Lösung eintreten. Die Annahme, daſs Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalk zu einem Doppelsalz vereinigt seien, ist durch die bisherigen Erfahrungen nicht begründet, noch weniger die Formel ClCaOCl.

Auch L. Trant O'Shea (1) hat ausführliche Untersuchungen über die *Constitution des Chlorkalks* angestellt. Indem Er den Gesammtchlorgehalt, das wirksame Chlor, den gesammten Kalk und den freien Kalk in dem mit Alkohol behandelten Chlorkalk bestimmte, fand Er das Verhältniſs des Kalks zum Gesammtchlor wie 1 : 2, das Verhältniſs des Kalks zum wirksamen Chlor wie 1 : 1 und das Verhältniſs des wirksamen Chlors zum Gesammtchlor wie 1 : 2, was nur mit der Odling'schen Formel Ca(OCl)Cl, nicht aber mit der Gay-Lussac'schen $Ca(OCl)_2$ oder der Stahlschmidt'schen Ca(OCl)(OH) übereinstimmt. Durch die Einwirkung des Wassers wird der Chlorkalk in $Ca(OCl)_2$ und $CaCl_2$ zerlegt, wie Er dieſs durch einfache Diffusionsversuche ohne Anwendung von Membranen nachzuweisen vermochte.

Nach W. Grüning (2) erhält man bei der Darstellung von *Bromwasserstoffsäure* für pharmaceutische Zwecke nach den Methoden von Mène (3) und Fothergill (4) nur unbefriedigende Resultate; mehr Beachtung verdient die von Hager empfohlene (Zersetzung von Bromkalium mit Schwefelsäure und

(1) Chem. Soc. J. 43, 410. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 22, 313. — (3) JB. f. 1849, 253. — (4) Vgl. De Witt C. Wade, JB. f. 1878, 216.

Fällen des Kaliumsulfats durch Alkohol). Sehr gut gelingt die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure durch Zersetzen des Bromkaliums mittelst Phosphorsäure in der Hitze und Einleiten des Gases in Wasser.

P. T. Austen und F. A. Wilber (1) empfehlen zur Reinigung von *Fluorammonium*, dasselbe in einer Platinschale in möglichst wenig Wasser aufzulösen und dann mit starkem Ammoniak in kleinem Ueberschuſs zu versetzen. Von dem entstandenen Niederschlag wird die Flüssigkeit durch ein mit Fluorwasserstoff ausgezogenes Papierfilter, das von einem Ring aus starkem Platindraht gehalten wird, abfiltrirt.

D. Gernez (2) hat im Anschluſs an Seine (3) früheren Bestimmungen mit Phosphor nun auch die Erstarrungsdauer des überschmolzenen *Schwefels* bestimmt. Das Problem ist dadurch complicirter, weil man hier zwei Fälle : Ausscheidung in monoklinen Prismen, oder in rhombischen Octaëdern, zu unterscheiden hat. Der Schwefel wurde in U-röhren des gröſsten Durchmessers von 2 mm gebracht, geschmolzen und dann in ein unterhalb des Schmelzpunkts des Schwefels liegendes Bad gebracht, und die Krystallisation durch Hineinfallenlassen eines Schwefelkryställchens eingeleitet. Die Erstarrung geht ganz gleichförmig vor sich, indem in derselben Zeit gleiche Längen der geschmolzenen Schwefelsäule erstarren. Die von Ihm erhaltenen Resultate sind folgende : die Erstarrungsdauer wächst bei sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur des Bades, in welchem der überschmolzene Schwefel sich befindet, wie dieſs aus folgender Tabelle hervorgeht :

Temperatur des überschmolzenen Schwefels . . .	80,9°	93,4°	100,4°	105,4°	107,6°	110,9°
Dauer d. Erstarrung von 10 mm in .	0,20	0,29	0,50	1,04	2,14	3,84 Secunden.

Sie ist ferner abhängig von der Länge des Erhitzens des geschmolzenen Schwefels. Bei gleich hoher (129,5°) beim Schmelzen

(1) Am. Chem. J. 5, 389. — (2) Compt. rend. 97, 1298, 1366, 1433. — (3) JB. f. 1882, 104.

angewandter Temperatur und gleich langem (15 Minuten) Verweilen in dem constanten Bad von 100,5° erstarrte eine Schicht von 10 mm:

Nach	5	Minuten langem	Erhitzen	in	0,55	Secunden.
"	35	"	"	"	4,66	"
"	60	"	"	"	5,79	"

Läfst man nur die Dauer des Aufenthalts im constanten Bade wechseln, so läfst sich auch eine Veränderung der Erstarrungsdauer beobachten. Dieselbe ist jedoch sehr schwach, wenn die beim Schmelzen angewandte Temperatur nicht sehr hoch war, sie ist aber sehr beträchtlich, wenn diese Temperatur über 170° liegt. Aehnliche Resultate werden auch erhalten, wenn die Temperaturen beim Schmelzen wechseln. Man bemerkt hier zwischen 167 und 173° eine plötzliche Zunahme der Erstarrungsdauer, welche dann mit weiterer Zunahme der Temperatur von einer langsamen Abnahme der Erstarrungsdauer gefolgt ist. Für gleich langes (5 Minuten) Erhitzen in dem zum Schmelzen bestimmten verschieden hoch erhitzten Bade und gleich langes (15 Minuten) Verweilen im constanten Bad von 100,3° wurden folgende Zeiten für die Erstarrung einer 10 mm langen Schicht beobachtet:

Temperatur des Schmelzbades	129,5°	142,5°	154,5°	160,5°	164,5°	167,5°	173,5°
Dauer d. Erstarrung v. 10 mm in	0,50	0,70	1,93	5,70	10,61	18,08	25,50 Secund.
	177°	181°	204°	274°	350°	440°	
	24,98	21,65	21,66	18,07	17,0	16,06	"

Diese Beobachtungen gelten nur für den geschmolzenen rhombischen Schwefel, anders wird jedoch die Sache, wenn man vorher geschmolzenen und wieder erstarrten *Schwefel* anwendet. Läfst man z. B. den beim ersten Versuch bei 129,5° geschmolzenen und 15 Minuten lang auf dieser Temperatur erhaltenen Schwefel auf 100,3° abkühlen und leitet dann nach 15 Minuten die Erstarrung ein, so brauchen 10 mm 0,46 Secunden. Wiederholt man jedoch mit derselben Röhre dieses Experiment ein zweites, drittes, viertes Mal, so findet man sehr verschiedene

Werthe für die Erstarrungsdauer. Nach der dritten Operation ist sie auf 0,62 Secunden, dann auf 1,52, 1,84, 2,66, 4,43, 5,88 Secunden gestiegen. Nach der achten Operation ist sie 12,78 mal länger geworden. Läſst man eine gewisse Zeit zwischen solchen wiederholten Schmelzungen verstreichen, so vermindern sich diese Zeiten wieder rasch und nach einigen Tagen ist von Neuem der Anfangszustand hergestellt. Ganz analoge Resultate erhält man, wenn man den Schwefel in der rhombischen Form erstarren läſst. Man braucht in diesem Fall nur den geschmolzenen Schwefel mit gepulverten Krystallen der rhombischen Modification in Berührung zu bringen. Die Erstarrungsdauer ist in diesem Fall durchaus viel gröſser, ferner ist der Einfluſs der Einwirkung der Wärme bei constanter Temperatur ein viel ausgesprochener. Die Dauer des Aufenthalts in dem constanten Bad hat wenig Einfluſs, dagegen ist wieder die Temperatur des Bades, in welchem der Schwefel geschmolzen wird, von gröſstem Einfluſs :

Temperatur beim Schmelzen des Schwefels	129,5°	156,5°	169°	178°	188°
	Min. Sec.	Min. Sec.	Min. Sec.	Min. Sec.	Min.
Erstarrungsdauer für 10 mm	1 11	11 36	77 51	91 35	274
	221°	254°	350°	440°	
	Min.	Min.	Min. Sec.	Min. Sec.	
	118	50	29 35	15 45.	

Auch hier zeigt sich, daſs der Schwefel beim Erhitzen gegen 170° eine Modification erleidet, welche auch beim nachherigen Abkühlen erhalten bleibt. Wendet man auch hier wieder vorher geschmolzenen und in Octaëdern erstarrten Schwefel an, indem man die Operationen in derselben Röhre öfter nach einander wiederholt, so findet anfangs nur eine kleine Zunahme der Erstarrungsdauer statt, und nach drei Operationen ist überhaupt keine Aenderung mehr nachzuweisen. Die rhombischen Octaëder sind dann für alle folgenden Operationen gleich geeignet, um wieder Octaëder zu geben. Auch nach längerem Liegenlassen des geschmolzenen und wieder in Octaëder verwandelten Schwefels lassen sich keine Unterschiede in der Erstarrungsdauer nachweisen. Nimmt man jetzt eine U-Röhre, in deren

einem Schenkel man octaëdrischen, im anderen prismatischen Schwefel hergestellt hat, erhitzt dieselbe 5 Minuten auf 129,5° und bringt sie dann 8 Minuten in das constante Bad von 100,5°, mifst die Dauer der Zunahme der Octaëder in beiden Schenkeln und wiederholt diesen Versuch 3 mal, so findet man in dem Schenkel der Röhre, die schon von Anfang an Octaëder enthalten hatte, die Zeiten 2 Minuten 20 Secunden, 2 Minuten 20 Secunden, 2 Minuten 13 Secunden, in dem anderen Schenkel dagegen 7 Minuten 22 Secunden, 2 Minuten 40 Secunden, 2 Minuten 20 Secunden. Man sieht, der vorher prismatisch vorhandene Schwefel geht viel langsamer in octaëdrischen über, als wenn er aus diesem Zustand gar nicht herausgekommen ist.

L. T. Reicher (1) hat für den *Schwefel* den Punkt des Uebergangs von einer allotropischen Modification in die andere mit Berücksichtigung des Drucks bestimmt. Unter gewöhnlichem Druck liegt dieser Punkt bei 95,6°; bei 96,1° findet schon die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen, bei 95,1° die des monoklinen in rhombischen Schwefel statt. Eine Vermehrung des Drucks um 15 Atm. erhöht diesen Uebergangspunkt um 0,6°.

C. F. Cross und A. Higgin (2) haben die von Ihnen (3) beobachtete Zersetzung des *Wassers durch Schwefel* (4) bei einer Wiederholung dieser Versuche bestätigt gefunden. Werden Schwefelblumen mit Wasser gekocht, so beobachtet man, dafs Schwefel fortwährend destillirt und dabei eine milchige Trübung des Destillats verursacht; zugleich entstehen Spuren von *Schwefelwasserstoff*. Diese Erscheinungen sind nicht etwa durch die basischen Bestandtheile des Glases oder durch Verunreinigungen des Schwefels veranlafst, denn sie werden durch die Anwesenheit von Schwefelsäure nicht beeinflufst, auch treten sie ein, wenn man den Schwefel vorher in der verschiedenartigsten Weise mit Jod oder Permanganatlösung gereinigt hat. Sammelt man das destillirende Wasser in der gewöhnlichen Weise, so

(1) Rec. Trav. chim. 2, 246 (Ausz.). — (2) Ber. 1883, 1195. — (3) JB. f. 1879, 177. — (4) Vgl. Böhm, JB. f. 1882, 225.

erhält man ein milchiges Destillat, leitet man dagegen die Wasserdämpfe durch ein kurzes gebogenes abgekühltes Rohr, so werden sie zu einer klaren Flüssigkeit verdichtet. Diese wird in Berührung mit Luft durch Schwefelausscheidung bald trübe, giebt mit Bleiacetat einen weifsen, in Essigsäure löslichen, mit Quecksilberoxydulnitrat einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag. Kaliumpermanganat wird durch die Flüssigkeit bald entfärbt; Indigolösung wird nicht verändert. Das Destillat ist danach eine Lösung der niederen *Thiosäuren*, welche wahrscheinlich durch die Wechselwirkung der zunächst entstandenen Producte H_2S und SO_2 gebildet worden sind. Die Schwefelblumen selbst werden beim Kochen mit Wasser verändert; sie verlieren ihre gelbe Farbe, sind nachher in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich und ballen sich zu Kugeln zusammen, die ein krystallinisches Aussehen besitzen. Der Schwefel scheidet sich in der Vorlage zuerst im amorphen Zustande aus, in Berührung mit den heifsen Dämpfen nimmt er aber ein krystallinisches Aussehen an. Der amorphe *Schwefel*, der die milchige Trübung des Destillats verursacht, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich und schon deshalb als Reactionsproduct anzusehen. Die untere Grenze der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung des Wassers durch Schwefel eintritt, liegt bei 95°. Kocht man den Schwefel mit wasserhaltigem Alkohol, so findet sich Schwefel erst im Destillat, wenn durch Wasserzusatz der Siedepunkt auf 94 bis 95° gebracht ist. Erhitzt man Schwefel und Wasser langsam in einem Kohlensäurestrom, so lassen sich erst bei 95° die besprochenen Producte im Destillate auffinden. Schwefel ohne Schwefelverbindungen kommen niemals im Destillate vor. Die Erscheinung ist daher eine rein chemische. Dieser Satz findet eine weitere Bestätigung durch die Wirkung des Wassers auf viele Schwefelverbindungen. Es ist schon längst bekannt, dafs *Schwefelarsen* beim Kochen mit Wasser allmählich aufgelöst wird. Dafs diese Zersetzung jedoch nicht blos in einer Bildung von arseniger Säure und Schwefelwasserstoff besteht, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Kocht man As_2S_3 und As_2O_3 mit Wasser zusammen, so werden beide aufgelöst.

Die Lösung geht anfangs schnell vor sich, zur vollständigen Lösung bedarf es aber längeren Kochens. Dampft man die Lösung ein, so erhält man nach einiger Zeit schwach gelbe krystallinische Kuchen, welche aus einem neuen *Oxysulfid* des *Arsens* bestehen, auf dessen Bildung und Zusammensetzung Sie später zurückkommen wollen.

Nach J. Taylor (1) läfst sich *Schwefelwasserstoff* leicht und genügend rein erhalten, wenn man Leuchtgas durch siedenden Schwefel hindurchleitet.

A. Ladureau (2) hat in der Atmosphäre von Lille eine ziemlich erhebliche Menge von *schwefliger Säure* nachgewiesen.

Berthelot (3) wies nach, dafs die Zersetzung des *Kaliumsulfits* beim Glühen nach der Gleichung : $4 SO_3K_2 = 3 SO_4K_2 + K_2S$ erfolgt. Eine Entwicklung von schwefliger Säure findet nicht statt. Die Zersetzung tritt erst mit Dunkelrothgluth ein; bei 450° ist noch keine Einwirkung zu bemerken.

H. Landolt (4) hat über die Existenzdauer der *Thioschwefelsäure* in wässerigen Lösungen Untersuchungen angestellt. Nachdem Er sich durch Versuche überzeugt, dafs jene Zeit unter gleichen Bedingungen constant und mit der Temperatur mefsbar ist, dafs auch die Natur der zur Zersetzung angewandten Säure keinen Einflufs ausübt, dafs ferner ein Ueberschufs von der Säure einerseits und dem thioschwefels. Natrium andererseits und ebenso auch die absolute Menge von Flüssigkeit ohne Belang ist, hat Er die Abhängigkeit der Existenzdauer der Thioschwefelsäure von der Menge des in der Mischung vorhandenen Wassers sowie von der Temperatur bestimmt. Bezüglich des Einflusses verschiedener Wassermengen findet Er, dafs die Erhaltungsdauer der Thioschwefelsäure stets um so gröfser wird, je verdünnter die Flüssigkeit ist; sie ist bei constanter Temperatur genau proportional der auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtstheile Wasser. Für eine beliebige Lösung mit

(1) Chem. News **47**, 145. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 427. — (3) Bull. soc. chim. [2] **40**, 414. — (4) Berl. Acad. Ber. 1883, 1228; Ber. 1883, 2958.

n Gewichtstheilen Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$ erhält man folgende Formeln zur Berechnung ihrer Erhaltungszeit in Secunden :

Temp. 10°	E = 0,419 n	Temp. 40°	E = 0,0681 n
„ 20°	E = 0,231 n	„ 50°	E = 0,0418 n.
„ 30°	E = 0,121 n		

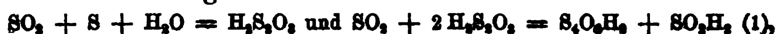
Bezüglich des Einflusses der Temperatur findet Er : Erstens tritt bei jeder der angewandten Mischungen die Zersetzung um so rascher ein, je höher die Temperatur ist; zweitens vermindert sich der beschleunigende Einfluſs der Wärme immer mehr mit dem Steigen derselben, es werden die einer Temperaturerhöhung von 10° entsprechenden Abnahmen in den Existenzzeiten fortwährend kleiner; drittens ist die Verminderung der Existenzdauer für die Temperaturdifferenz von 10° um so beträchtlicher, je mehr Wasser die Lösungen enthalten. Eine Formel, welche den Einfluſs der Temperatur sowie der Wassermenge ausdrückt, ist die folgende : $E = n(0,6428 - 0,02553\,t + 0,000272\,t^2)$, wovon n eine zwischen 51 und 279 liegende Anzahl Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil $H_2S_2O_3$, t eine zwischen 10 und 50° befindliche Temperatur bedeutet. Eine Tabelle, in welcher sich die gefundenen mit den so berechneten Werthen zusammengestellt findet, zeigt groſse Uebereinstimmung. Betreffs der plötzlich beginnenden *Zersetzung* der *unterschwefligen Säure* führt Er noch folgende Beobachtungen an. Wird zu einer frisch bereiteten noch klaren Mischung von Natriumthiosulfat und Oxalsäure eine schon früher bereitete, daher etwas getrübte Mischung hinzugesetzt, so wird dadurch die Schwefelabscheidung in der ersteren Flüssigkeit nicht beschleunigt. Eben so wenig kann die Zerlegung durch einen elektrischen Strom hervorgerufen werden. Endlich ist auch das Licht von keinem Einfluſs. Dagegen kann die Existenzdauer durch Zusatz von Alkohol sehr verlangsamt werden.

S. Shaw (1) hat zur Darstellung von *pentathions. Salzen* die durch Einleiten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff

(1) Chem. Soc. J. 43, 351.

in Wasser erhaltene Wackenroder'sche Lösung zur Hälfte mit Kalilauge neutralisirt und das noch stark nach schwefliger Säure riechende klare Filtrat, welches auf Zusatz von Kalihydrat keinen Schwefel abschied, auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich Schwefel ausschied und schweflige Säure entwickelte. Auf Zusatz von Kalihydrat wurde jetzt ein reichlicher Niederschlag von Schwefel erhalten. Nach genügender Concentration auf dem Wasserbade schieden sich beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zuerst klare durchsichtige Krystalle von *Kaliumtetrathionat* ab, dann wurden Krystallisationen erhalten, in welchen neben den Krystallen des Tetrathionats solche von ganz verschiedener Form nachgewiesen werden konnten, welche schliefslich so reichlich auftraten, dafs sie ausgesucht und für sich analysirt werden konnten. Dieselben entsprachen der Zusammensetzung des *Kaliumpentathionats* $K_2S_5O_6 . H_2O$, waren farblos und durchsichtig und lösten sich in Wasser vollkommen klar sowie mit neutraler Reaction. Nach der krystallographischen Untersuchung von H. Baker (1) gehören sie dem rhombischen System an und bilden kurze dicke vier- oder sechsseitige Prismen mit flachen Endflächen und kleinen Pyramiden- oder Domenflächen, ∞P, $0 P$, $\infty P \breve{\infty}$, $P \breve{\infty}$, während das ebenfalls rhombische meist hemimorph ausgebildete *Kaliumtetrathionat* mehr tafelförmige Krystalle aufweist. (Beobachtete Formen : $P \breve{\infty}$, P und $P \bar{\infty}$.) Einige Male wurde entsprechend den Versuchen von Spring (2) beobachtet, dafs die Lösung beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure sich trübte und auch nach mehrmaligem Filtriren trüb blieb, wodurch die Krystalle mit Schwefel verunreinigt wurden. Eine Ursache dieses verschiedenen Verhaltens konnte jedoch nicht aufgefunden werden. — W. Smith (3) macht im Anschlufs an diese Untersuchung einige Bemerkungen. Nach Spring (2) soll die Wackenroder'sche Lösung, wenn bei ihrer Darstellung die schweflige Säure in kleinem Ueberschufs vorwaltet,

(1) Chem. Soc. J. 43, 351. — (2) JB. f. 1881, 163. — (3) Chem. Soc. J. 43, 355.

bleichende Eigenschaften besitzen, indem entsprechend den beiden Gleichungen :

$SO_2 + S + H_2O = H_2S_2O_3$ und $SO_2 + 2 H_2S_2O_3 = S_4O_6H_2 + SO_2H_2$ (1),
zuerst Thioschwefelsäure und dann Tetrathionsäure und unterschweflige Säure (1) gebildet wird. Nach den sehr sorgfältigen Versuchen von Shaw bleicht die unter obigen Bedingungen hergestellte Wackenroder'sche Lösung selbst verdünnte Indigosolution nicht (2). Damit ist aber auch der Theorie von Spring bezüglich der Tetrathionsäurebildung ein wesentliches Argument entzogen. An einen weiteren wichtigen Umstand ist hierbei zu erinnern, nämlich daſs die frisch bereitete Wackenroder'sche Lösung sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren gefällt wird, während die halbneutralisirte Lösung nicht mehr durch Alkalien, sondern nur noch durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure gefällt wird. Die nach dem Abdampfen und Filtriren dieser halb gesättigten Lösung erhaltene Flüssigkeit giebt beim Behandeln mit Säuren keinen Niederschlag mehr, während Alkalien eine reichliche Fällung hervorrufen. Die Erklärung dieser anscheinend paradoxen Resultate ist folgende : Bekanntlich setzt die Wackenroder'sche Lösung, sich selbst überlassen, längere Zeit Schwefel ab, während, wie Stingl und Morawski (3) gezeigt haben, bei Gegenwart von Salzlösungen die Fällung des Schwefels eine vollständigere und raschere ist; ähnlich wird wohl auch durch Säuren eine raschere Fällung des Schwefels herbeigeführt. Die Nichtfällbarkeit der halbneutralisirten Lösung durch Alkalien erklärt sich dadurch, daſs die Flüssigkeit noch überschüssige schweflige Säure enthält und daſs schon reichlich Schwefel abgeschieden wurde. Die Wackenroder'sche Lösung, aus einer Lösung von Pentathionsäure bestehend, giebt beim Neutralisiren zur Hälfte mit verdünntem Alkali, Pentathionat und durch Zersetzung des ersteren Tetra-

(1) Bezüglich der Formel H_2SO_2 vgl. JB. f. 1881, 161. — (2) Bestätigung der Resultate von Takamatsu und Smith, JB. f. 1880, 259; f. 1881, 168. — (3) JB. f. 1879, 1110.

thionat, Thiosulfat und Sulfit, neben freier schwefliger Säure und Schwefel. Bei überschüssiger schwefliger Säure kann aber auf Zusatz von Alkali kein Schwefel sich abscheiden, weil die Bedingungen zur Bildung von Thiosulfat vorhanden sind. Wird dagegen die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, so wird die freie schweflige Säure ausgetrieben, die Sulfite und Thiosulfate werden durch die überschüssige Pentathionsäure rasch und vollständig unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, und dadurch eine nur noch Tetra- und Pentathionate enthaltende Lösung erhalten. Es scheint daher, daſs die *Pentathionsäure* im freien Zustand nicht nur beständig ist, sondern daſs sie, im Ueberschuſs angewandt, sogar fähig ist die Lösungen der Sulfite und Thiosulfate zu zersetzen. Die erhaltenen Pentathionate werden jedoch leichter zersetzt als die Säure selbst und unterliegen einer theilweisen Zersetzung in Schwefel und Tetrathionate.

J. Ogier (1) verwahrt sich gegen die von Konowaloff (2) ausgesprochene Vermuthung, daſs das von Ihm (3) zur Dampfdichtebestimmung verwendete *Pyrosulfurylchlorid* erheblich durch Chlorsulfonsäure SO_3HCl verunreinigt gewesen sei, und stellt weitere Versuche zur Aufklärung der von Ihm entgegen dem Letzteren nur halb so groſs gefundenen Dampfdichte in Aussicht.

D. Konowaloff (4) weist darauf hin, daſs schon eine Beimengung von 36 Proc. Chlorsulfonsäure (nicht 75 Proc., wie Ogier meint) genüge, um die von Letzterem erhaltenen analytischen Resultate zu erklären. Ein solches Gemenge kann auch nicht die Eigenschaften der reinen Chlorsulfonsäure zeigen, namentlich muſs die latente Wärme eines solchen Gemenges geringer sein als die der reinen Chlorsulfonsäure, da das Pyrosulfurylchlorid ein groſses Molekulargewicht, dementsprechend eine kleine latente Wärme besitzt und daher die latente Wärme der Mischung erniedrigt. Auch die Versuche von Heumann,

(1) Compt. rend. **96**, 66. Bezüglich einer Zusammenstellung der thermischen Eigenschaften der beiden Verbindungen, vgl. diesen JB. S. 158. — (2) JB. f. 1882, 282. — (3) JB. f. 1882, 126. — (4) Compt. rend. **96**, 1059.

Köchlin und Billitz (1) bestätigen Seine Voraussetzungen. Die von Diesen gefundene Dampfdichte 5,84 entspricht einer Beimengung von 10 Proc. SO_3HCl zum Pyrosulfurylchlorid, was kaum mehr analytisch nachgewiesen werden kann. Ein Zusatz von 0,8 Proc. Wasser zum Pyrosulfurylchlorid würde genügen, um die bezeichnete Mischung zu erhalten. Es bleibt noch zu beweisen, ob man durch Phosphorsäureanhydrid die Chlorsulfonsäure vollständig entfernen kann. Eine viel sichere Methode ist die fractionirte Destillation, da die Gegenwart von SO_3HCl den Siedepunkt bedeutend herabdrückt. Durch öftere Wiederholung der Destillation und Entfernung der niedriger siedenden Antheile erhielt Er das *Pyrosulfurylchlorid* ganz rein als eine bei 153° siedende und die theoretische Dampfdichte von 7,3 zeigende Verbindung, während die niedriger siedenden Antheile eine viel kleinere Dampfdichte ergaben; die Fraction 147 bis 152° nur 6,4, die Fraction 140 bis 147° sogar nur 5,3, und dieselbe Beziehung zwischen den Siedepunkten und den Dampfdichten findet sich auch nach den Untersuchungen Ogier's (Siedepunkt 140°, Dampfdichte 3,74), Rose (Siedepunkt 144°, Dampfdichte 4,3 bis 4,5), Heumann, Köchlin und Billitz (Siedepunkt 145 bis 147°, Dampfdichte 5,84). Bei Seinen zahlreichen Dampfdichtebestimmungen konnte Er niemals eine Zersetzung dieser Verbindung beobachten, dagegen zeigte sich eine grofse Empfindlichkeit der Dämpfe dieser Substanz gegen Feuchtigkeit, so dafs die Bestimmungen der Dampfdichte in gewöhnlicher feuchter Luft ausgeführt niedriger ausfallen, als wenn man vollkommen trockene Luft anwendet und die austretende Luft über Schwefelsäure auffängt. — Eine zweite Mittheilung Desselben (2) bezieht sich auf das durch Erhitzen der Chlorsulfonsäure und Phosphorsäureanhydrid, sowie von Chlorschwefel mit Schwefelsäureanhydrid erhaltene *Pyrosulfurylchlorid.* Erhitzt man nahezu gleiche Theile Chlorsulfonsäure und Phosphorsäureanhydrid einige Stunden im Wasserbad und unterwirft die Flüssigkeit der fractionirten Destillation, so er-

(1) Dieser JB. S. 295 ff. — (2) Compt. rend. 96, 1146. Bull. soc. chim. (2) 40, 192 (Corresp.); Ber. 1883, 1127.

hält man gröfstentheils das bei 139,3° siedende Gemenge von Pyrosulfurylchlorid mit Chlorsulfonsäure, welches Er (1) schon früher durch Behandeln des Pyrosulfurylchlorids mit wenig Wasser erhalten hatte und welches ein Minimum des Siedepunkts besitzt, daher nicht durch Destillation in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Wird jedoch dieses Product mit einer gröfseren Menge Phosphorsäureanhydrid destillirt, so erhöht sich der Siedepunkt nach und nach und erreicht schliefslich 153°, den Siedepunkt des reinen Pyrosulfurylchlorids. Die Dampfdichte der zwischen 152 und 153° siedenden Partie ergab 7,1. Beim Erhitzen von 200 g Schwefelsäureanhydrid und 55 g Chlorschwefel (2), bis die Entwicklung von Schwefeldioxyd aufgehört hat, erhält man nach der darauf folgenden fractionirten Destillation als Hauptproduct einen zwischen 152 und 153° siedenden Antheil, welcher die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids 7,2 ergab.

G. Billitz und K. Heumann (3) theilen eine neue Bildungsweise des *Pyrosulfurylchlorids* mit. Analog der Bildung von Pyroschwefelsäure aus Schwefelsäurehydrat und Phosphorsäureanhydrid erhielten Sie durch Erhitzen der Chlorsulfonsäure mit überschüssigem Phosphorpentoxyd am Rückflufskühler 93 Proc. der theoretischen Ausbeute an rohem Pyrosulfurylchlorid. Es siedete zwischen 145 und 147° und zeigte bei einer Dampfdichtebestimmung das oben erwähnte Verhalten. Umgekehrt läfst sich durch Wasseraufnahme das Pyrosulfurylchlorid in *Chlorsulfonsäure* überführen. Beim Erwärmen von 40 g Pyrosulfurylchlorid mit 3 g Wasser bestand das zwischen 154 und 158° übergehende aus reiner Chlorsulfonsäure. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch schon durch feuchte Luft und dementsprechend zeigt das nur einen Tag im offenen Gefäfs gestandene Chlorid die Eigenschaften der Chlorsulfonsäure. Dadurch erklären sich auch, wie schon Konowaloff (oben) angiebt, die so verschieden gefundenen Dampfdichten desselben.

(1) JB. f. 1882, 262. — (2) Die Gleichung $S_2Cl_2 + 5 SO_3 = 5 SO_2 + S_2O_5Cl_2$ verlangt 163 Thle. SO_3 auf 55 Thle. S_2Cl_2. — (3) Ber. 1883, 483.

K. Heumann und P. Köchlin (1) haben das *Pyrosulfurylchlorid* genauer untersucht. Das nach der Methode von Rose (2) erhaltene Product kochte bei 145 bis 147° und erwies sich bei der Analyse als rein. Bei der Dampfdichtebestimmung zeigte sich, daſs das Molekül allmählich zerfällt. Im Anilindampf (184°) wurde die Dichte 5,84; im Naphtalindampf (212°) 4,77; im Schwefeldampf (442°) 2,58 und 2,55 beobachtet. Die letztere entspricht der von Rose für höhere Temperatur beobachteten Zersetzung:



$$S_2O_5Cl_2 = SO_2 + SO_3 + Cl_2.$$

Von neuen Reactionen theilen Sie noch folgende mit: Auf gepulvertes Antimon wirkt das Chlorid lebhaft ein; es entweichen Ströme von schwefliger Säure, aber auch die Bildung von Schwefeltrioxyd wurde beobachtet und es entsteht Antimontrichlorid und Antimonsulfat. Beim Erhitzen mit Schwefelblumen destillirt Chlorschwefel. Auf rothen Phosphor wirkt es lebhaft unter Phosphortrichloridbildung ein. Auch auf Metalle, wie Kupfer, Eisen, Zink reagirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure chlorirend. Mit *aromatischen Sulfosäuren* liefert es, im Ueberschuſs angewandt, *Disulfochloride*. Aus benzolsulfos. Natrium bildete sich *m-Benzoldisulfochlorid* und aus paratoluolsulfos. Natrium analog *p-Toluoldisulfochlorid*.

Dieselben (3) haben ferner das Verhalten des *Sulfurylchlorids* und der *Chlorsulfonsäure* bei höherer Temperatur näher untersucht. Beim Hindurchleiten des Dampfes von *Sulfurylchlorid* durch eine schwach glühende Röhre zerfällt dasselbe vollständig in Schwefeldioxyd und Chlor. Zu demselben Resultat gelangt man auch durch die Dampfdichtebestimmung. Im Anilindampf (184°) fanden Sie die Dichte gleich 4,50, im Schwefeldampf (442°) dagegen gleich 2,36, während die normale Dichte sich zu 4,66 berechnet. Die *Dampfdichte*bestimmung der *Chlorsulfonsäure* gab im Anilindampf den Werth 2,39 und 2,42, während $SO_2(OH)Cl$ die Dichte 4,04 verlangt. Danach schien die Annahme Williams (4), daſs eine Spaltung in Schwefelsäure-

(1) Ber. 1883, 479. — (2) Berzelius, JB. 19, 201. — (3) Ber. 1883, 602; vgl. auch JB. f. 1882, 238. — (4) JB. f. 1869, 207.

anhydrid und Salzsäure eingetreten sei, berechtigt. Dem aber widerspricht die Thatsache, daſs beim Erhitzen der Chlorsulfonsäure im zugeschmolzenen Rohr Schwefeldioxyd und Chlor resp. Sulfurylchlorid entsteht. Die Zersetzung der Chlorsulfonsäure im Sinne der von Behrend (1) aufgestellten Gleichung : $2SO_3HCl = H_2SO_4 + SO_2Cl_2$ steht aber mit der Dampfdichtebestimmung im Widerspruch, da unter der allerdings nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, daſs die Schwefelsäure bei 184° keine Tension besitzt, die Dichte das doppelte der normalen sein müſste. Eben so wenig steht sie mit der Ansicht von Beckurts und Otto (2), daſs zuerst Unterschwefelsäure und freies Chlor gebildet werde, im Einklang. Sie haben daher auch die Dampfdichte im Schwefeldampf bei 442° bestimmt und für dieselbe 2,09 gefunden. Da bei dieser Temperatur die Schwefelsäure in Anhydrid und Wasser und ebenso das Sulfurylchlorid in Schwefeldioxyd und Chlor dissocirt ist, so erklärt sich die nur halb so groſs als die normale gefundene Dampfdichte durch die Zersetzungsgleichung : $2SO_3HCl = SO_3 + H_2O + SO_2 + Cl_2$. Bei der niederen Temperatur des Anilindampfes scheint diese Zersetzung ebenfalls in diesem Sinne verlaufen zu sein, indem angenommen werden kann, daſs weder das nascirende Schwefelsäureanhydrid mit dem Wasser zu Schwefelsäurehydrat, noch das Schwefligsäureanhydrid mit Chlor zu Sulfurylchlorid sich völlig vereinigt haben, wodurch die erheblich kleineren Zahlen der Dampfdichtebestimmung entstanden sind.

Dieselben (3) haben auch das Verhalten des *Thionylchlorids* zu verschiedenen Körpern untersucht. Auf gepulvertes Antimon wirkte es schon in der Kälte unter Bildung von Antimonchlorid ein. Die Einwirkung erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Gleichung : $3Sb_2 + 6SOCl_2 = 4SbCl_3 + Sb_2S_3 + 3SO_2$. Mit *Quecksilberdiphenyl* entstand unter energischer Reaction *Quecksilberphenylchlorid*, $Hg(C_6H_5)Cl$, neben einer kleinen Menge eines schwefelhaltigen Oels, das mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle Blaufärbung gab. *Quecksilberdinaphtyl*

(1) JB. f. 1875, 162. — (2) JB. f. 1878, 206. — (3) Ber. 1888, 1625.

wurde dagegen hauptsächlich in *β-Chlornaphtalin* und Quecksilberchlorid übergeführt. Daneben entstand auch eine kleine Menge eines schwefelhaltigen Oels. *Buttersäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, aromatische Sulfosäuren* werden in Chloride übergeführt; daneben bildet sich schweflige Säure und Salzsäure. Das Thionylchlorid tauscht wie die Chloride der Schwefelsäure sein Chlor gegen die Hydroxylgruppe organischer Säuren aus, indem die vielleicht zunächst entstehende Verbindung SO(OH)Cl, das erste Chlorid einer symmetrischen schwefligen Säure, sofort in Schwefligsäureanhydrid und Salzsäure zerfällt. Die *Dampfdichte* des Thionylchlorids entspricht bei Temperaturen bis 154° noch der normalen von 4,11, gefunden wurde 3,95 und 3,81; bei der Temperatur des siedenden Schwefels nur $^2/_3$ der normalen (gefunden 2,65, berechnet 2,74), was auf eine Zersetzung des Thionylchlorids in Chlor, schweflige Säure und Chlorschwefel, entsprechend der Gleichung : $4SOCl_2 = S_2Cl_2 + 2SO_2 + 3Cl_2$ hindeutet. Leitet man die Dämpfe des Thionylchlorids durch eine glühende Röhre, so werden in der That diese Zersetzungsproducte erhalten. Die Vorlage füllt sich mit grünen Chlordämpfen, Bleihyperoxyd verwandelt sich durch Aufnahme von Schwefeldioxyd in Bleisulfat, und Chlorschwefel wird condensirt. Bezüglich des von Konowalow (1) zu 153° beobachteten Siedepunkts des *Pyrosulfurylchlorids* geben Sie an, dafs es Ihnen auch durch wiederholte Destillation über Phosphorpentoxyd nicht gelang, den Siedepunkt des Products über 147° zu erhöhen. Der Siedepunkt stieg jedoch sofort, als etwas asbestartiges Schwefelsäureanhydrid hinzugefügt wurde. Da ein solches Schwefelsäureanhydrid stets etwas wasserhaltig ist, da ferner ein Schwefelsäureanhydrid enthaltendes Pyrosulfurylchlorid durch Wasseranziehung leicht schwefelsäurehaltig wird, und ein Gehalt von Schwefelsäure die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids nothwendig erhöht, so sind Sie der Ansicht, dafs der von Ihnen beobachtete niedrigere Siedepunkt und die Dampfdichte nicht, wie Konowalow meint, durch eine Beimengung

(1) Dieser JB. S. 293 ff.

von Chlorsulfonsäure bedingt gewesen sei, sondern dafs Ihre Verbindung frei von Schwefelsäure war. Dafs das Pyrosulfurylchlorid unter Umständen die der Avogadro'schen Hypothese entsprechende Dampfdichte zeigen kann, ist auch von Ihnen in bejahendem Sinne beantwortet worden.

E. Divers und M. Shimose (1) haben wie R. Weber (2) die Einwirkung von *Schwefelsäureanhydrid auf Tellur* untersucht. Das Schwefelsäureanhydrid wurde in einer durch Ausziehen in mehrere Abtheilungen gebrachten Verbrennungsröhre mittelst Erhitzen von Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt und durch Ueberdestilliren in die verschiedenen Abtheilungen rectificirt. Die Abtheilungen wurden abgeschmolzen, sobald das Anhydrid abdestillirt war, so dafs zuletzt nur noch zwei in Verbindung mit einander waren, von denen die eine das Schwefelsäureanhydrid als bewegliche Flüssigkeit, welche in durchsichtigen bei 15° schmelzenden Prismen krystallisirte, die andere das fein gepulverte Tellur enthielt. Durch Ueberfliefsenlassen wurde das Anhydrid mit dem Tellur in Berührung gebracht; nach einiger Zeit, und zwar um so später, je kälter die Mischung ist, tritt die Reaction unter Entwicklung von Wärme ein, indem sich das pulverige Tellur in das voluminöse tiefrothe zusammengeballte *Sulfoxyd* verwandelt. Das überschüssige Anhydrid wird abgegossen, abgeschmolzen und das der Tellurverbindung noch anhängende Schwefelsäureanhydrid durch Evacuiren mit der Sprengel'schen Pumpe entfernt. Das so dargestellte *Tellursulfoxyd* $TeSO_3$ ist amorph und erweicht ohne zu schmelzen bei 30°, ist schön roth und in dünnen Schichten durchsichtig, bei gewöhnlicher Temperatur ist es in der verschlossenen Röhre beständig; im ungereinigten Zustand zersetzt es sich mitunter unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure. Wird es längere Zeit auf 35° erhitzt, so verändert es seine Farbe in rothbraun, bei 90° ist diese Umwandlung fast momentan; erhitzt man die Masse bis 130°, so erweicht sie und schrumpft zusammen, bei weiterem

(1) Ber. 1883, 1008; Chem. Soc. J. 43, 323. — (2) JB. f. 1882, 228.

Erhitzen bis 180° wird sie wieder porös. Durch Entwicklung von schwefliger Säure und bei noch stärkerem Erhitzen wird die Masse schliefslich schwarz und fest und besteht nun aus Tellurmonoxyd. Die braun gewordene Verbindung hat noch die Zusammensetzung des *Tellursulfoxyds*; dieses bleibt unverändert, wenn es mit Schwefelsäureanhydrid digerirt wird, löst sich wie das rothe Sulfoxyd in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure und giebt die gewöhnliche amethystrothe Lösung. Mit Wasser zersetzt es sich in Tellur, Tellurmonoxyd, tellurige, schweflige Säure und Schwefelsäure. Eine quantitative Prüfung dieser Reaction ergab, dafs viel mehr als die Hälfte des Tellurs als solches abgeschieden wird. Die Gleichungen : $SO_3Te + H_2O = Te + SO_4H_2$ und $SO_3Te + H_2O = TeO + SO_3H_2$ und ferner (unter dem Einflufs der Schwefelsäure) : $2\,TeO + H_2O = Te + TeO_3H_2$ zeigen, dafs diese Producte aus dem Sulfoxyd entstehen können; doch ist damit eine genügende Erklärung der Vorgänge nicht gegeben. Auch die Existenz *zweier Modificationen* des Sulfoxyds, sowie die Umwandlung in das Tellurmonoxyd tragen zur Aufklärung über die Constitution desselben nichts bei. Das Tellurmonoxyd zeigt nicht die Eigenschaften einer Base und tritt auch in keiner chemischen Verbindung mit anderen Körpern auf. Die Annahme, das Tellursulfoxyd wäre ein Sulfit, stimmt nicht mit der Thatsache überein, dafs es sich in Schwefelsäure, ohne schweflige Säure zu entwickeln, löst, sowie mit dem Umstand, dafs kein entsprechendes Tellursulfat $TeSO_4$ existirt. Sie sind der Ansicht, dafs sich die beiden Modificationen am wahrscheinlichsten durch folgende Formeln darstellen lassen : $[-Te-O-]=SO_2$ (*rothe* Modification) und OTe–O–SO (*braune* Modification), wobei im Druck Te und SO durch einen Strich unter der Formel verbunden sind.

Dieselben (1) haben durch Erhitzen der Verbindung des Schwefelsäureanhydrids mit Tellur im Vacuum ein *neues Telluroxyd* dargestellt. Die Zersetzung beginnt bei 180°, ist aber bei 230° noch nicht vollendet. Durch Pulvern der wie ver-

(1) Ber. 1883, 1004; Chem. Soc. J. 43, 319.

kohlter Kork aussehenden Masse, Auswaschen mit etwas kohlens. Natron, schliefslich Wasser und Alkohol, wird es gereinigt, kann aber auf diese Weise leicht etwas Tellur beigemengt enthalten. Das neue Oxyd scheint auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Wasser auf das Tellursulfoxyd erhalten zu werden. Auch die bekannte purpurrothe Lösung von Tellur in Schwefelsäure giebt, wenn sie in ein grofses Volumen Wasser gegossen wird, das neue Oxyd. Das letztere ist schwarz mit einem Stich ins Graue und nimmt beim Pressen graphitartigen Glanz an. Seine Zusammensetzung ist TeO, es ist an trockener Luft ganz beständig; im Vacuum stark erhitzt, zersetzt es sich in Tellurdioxyd und Tellur, an der Luft erhitzt oxydirt es sich langsam zu Tellurdioxyd. Im feuchten Zustand backt es allmählich zusammen, und es scheint sich Tellurdioxyd zu bilden. Kalilauge wirkt nur langsam ein unter Zurücklassung von Tellur; viel unbeständiger ist es Säuren gegenüber, selbst kalte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken deutlich ein, kochende Salzsäure zerlegt es sofort in Tellur und Tellurdioxyd. Von Salpetersäure und sauren Oxydationsmitteln wird es leicht oxydirt, eine Lösung von schwefliger Säure wirkt nur langsam ein unter Abscheidung von freiem Tellur; Schwefelsäureanhydrid scheint ohne Wirkung zu sein, durch Schwefelsäurehydrat wird es sofort stark roth gefärbt, und bald scheidet sich viel krystallinisches Tellursulfat $Te(SO_4)_2$ ab. Das Oxyd absorbirt Salzsäuregas ohne Veränderung; beim mäfsigen Erwärmen schmilzt es theilweise zu einer braunschwarzen Flüssigkeit und es sublimirt Tellurdichlorid. Verbindungen mit anderen Körpern lassen sich nicht daraus erhalten, es scheint daher weder basische noch saure Eigenschaften zu besitzen. Ein zum Vergleich dienendes Gemenge von Tellur und Tellurdioxyd zeigte ganz andere Eigenschaften; dieses besitzt eine weifsgraue Farbe, wird von Kalihydrat sofort in seine Bestandtheile zerlegt; durch Salzsäuregas entsteht Tetrachlorid und erst beim Erhitzen das Dichlorid; Schwefelsäureanhydrid färbt es rosa durch Umwandlung in ein Gemenge von Tellurdioxyd und Tellursulfoxyd; Schwefelsäurehydrat trennt das Gemisch mecha-

nisch von einander. Danach ist an der selbständigen Existenz des *Tellurmonoxyds*, dem übrigens eine complexere Formel zukommen wird, nicht mehr zu zweifeln.

Nach E. Demarçay (1) sind die Lösungen der *alkalischen Telluriete* im reinen Zustande schwach gelblich gefärbt und nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, rothviolett. Die violette Farbe rührt von *Polytelluristen*, bezw. von einem *Suboxyd des Tellurs* her. Kocht man eine stark alkalische Lösung eines Telluriets mit einem reducirenden Agens (Phosphor, Hypophosphit, Aluminium u. s. w.), so verschwindet die violette Farbe und macht einer schwach gelben Platz. Bei Zutritt der Luft erscheint die ursprüngliche Farbe wieder. Man kann diesen Versuch auch in der Art modificiren, daſs man eine stark alkalische Lösung eines *tellurige. Salzes* anwendet. Beim Kochen mit dem Reductionsmittel tritt zuerst eine intensiv violette Färbung ein, welche hierauf verschwindet, um auf Zutritt der Luft wieder zu erscheinen. Ist die Lösung nicht sehr alkalisch, so scheint ein Theil des Tellurs als Tellurwasserstoff zu entweichen. Danach ist es wahrscheinlicher, daſs die der Bildung des Tellurürs vorangehende violette Färbung irgend einem *Suboxyd des Tellurs* zuzuschreiben ist, das nach Divers (2) in alkalischen Flüssigkeiten zwar unlöslich ist, welches jedoch in dem feinvertheilten Zustand, in welchem es entsteht, möglicherweise löslich sein kann. Zur Darstellung der von Wöhler und Dean (3) aus dem *Tellurmethyl* erhaltenen Verbindungen empfiehlt Er feingepulvertes Tellur mit Jodmethyl auf ungefähr 80° zu erhitzen. Es findet dann Vereinigung der beiden Körper statt und man erhält das *Tellurmethyljodid* $Te(CH_3)_2J_2$, aus welchem man ohne Mühe die anderen Derivate des Tellurmethyls und namentlich dieses letztere selbst darstellen kann. Es ist wichtig, die Mischung nicht zu stark zu erhitzen, indem sich das Jodid schon gegen 100° langsam zersetzt.

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 99. — (2) Vgl. diesen JB. S. 300. — (3) JB. f. 1856, 591.

H. Brereton Baker (1) wendet sich gegen die von G. St. Johnson (2) gemachten Angaben über eine *active und inactive Stickstoffmodification*. Er hat vergeblich versucht durch Ueberleiten von reinem Stickstoff und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm die beiden Gase zu Ammoniak zu verbinden, auch wenn der Stickstoff vorher nicht erhitzt worden war. Das entgegengesetzte Resultat von Johnson erklärt Er dadurch, dafs Dieser zur Reinigung des Wasserstoffs sich einer mit Silbernitrat gefüllten Waschflasche bediente, wodurch der Wasserstoff mit Stickoxyd verunreinigt wurde.

G. Stillingfleet Johnson (3) erwidert darauf, dafs Er auch *Ammoniak* erhalten habe, als nur Chromsäure und Schwefelsäure zur Reinigung des Wasserstoffs gedient hatte, worauf H. Br. Baker (4) auf Grund neuer Versuche die Ursache der Ammoniakbildung auf das von Johnson zur Reinigung des Stickstoffs angewandte Ferrocyaneisen zurückführt.

E. Divers (5) machte über die Darstellung von *Hydroxylamin aus Salpetersäure* ausführliche Angaben, welche sich in Folgendem zusammenfassen lassen. Freie Salpetersäure entwickelt stets Hydroxylamin, wenn dieselbe mit Zinn, Zink, Cadmium, Magnesium oder Aluminium behandelt wird. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure werden, wenn Zinn oder Zink angewendet wird, so beträchtliche Mengen von Hydroxylamin erhalten, dafs man darauf eine *Darstellungs*weise desselben gründen kann, während bei Abwesenheit einer zweiten Säure nur Spuren sich nachweisen lassen. Die zweite Säure dient dazu, das gebildete Nitrat sofort zu zersetzen. Dadurch entsteht erstens ein beständigeres Hydroxylaminsalz als das Nitrat, zweitens wird das Hydroxylamin vor der zerstörenden Wirkung der salpetrigen Säure bewahrt, indem die Bildung dieses aus der Reaction zwischen einem Hydroxylamin gebenden Metall und seinem eigenen Nitrat entstehenden Körpers

(1) Chem. News 48, 187. — (2) JB. f. 1881, 176. — (3) Chem. News 48, 202 (Corresp.). — (4) Ebendaselbst 48, 279 (Corresp.). — (5) Chem. Soc. J. 43, 443.

vermieden wird, und drittens wird die Reduction der gesammten Salpetersäure zu Hydroxylamin durch die Erzeugung von genügend Wasserstoff und das Freibleiben der Salpetersäure ermöglicht. *Metalle* wirken auf Salpetersäure in zweierlei Weise und sind demgemäfs in zwei Klassen zu theilen. Die eine umfafst Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismuth. Die Metalle dieser Klasse bilden Nitrite, Wasser und Nitrate und wirken nicht weiter ein unter Bildung von Ammoniak oder Hydroxylamin; sie können auch nicht ihre Nitrate in Nitrite umwandeln. Die Art ihrer Wirkung besteht in der Spaltung der Salpetersäure in Hydroxyl und Nitrosyl und in der Verbindung mit diesen Radikalen zu Hydroxyd und Nitrit, welche durch secundäre Reactionen in Wasser, salpetrige Säure und Metallnitrate übergehen. Diese Metalle trennen daher bei der Zersetzung der Salpetersäure den Stickstoff vom Sauerstoff, nicht aber den Wasserstoff vom Sauerstoff. Die andere Klasse umfafst Zinn, Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium, Blei, Eisen und die Alkalimetalle. Diese bilden Ammoniak und gewöhnlich auch Hydroxylamin, aber geben keine salpetrige Säure oder Nitrite mit der Salpetersäure. Andererseits bilden sie leicht Nitrite durch Einwirkung auf ihr eigenes Nitrat. Sie üben zweierlei Wirkungen aus, eine auf die Salpetersäure selbst, eine auf das Hydroxylamin. Sie wirken zuerst auf 7 Mol. der Säure ein unter Bildung von 6 Mol. Nitrat und 1 Mol. Hydroxylamin. Die zweite Wirkung dieser Metalle besteht in der Verbindung derselben mit dem Hydroxylamin zu Metallammoniumoxydhydrat, welches sich mit Wasser in Metalloxydhydrat und Ammoniak zersetzt.

Berthelot und Ogier (1) haben das *untersalpetrigsaure Silber* (Nitrosylsilber) in chemischer und thermischer Hinsicht untersucht. Dasselbe wurde nach dem Verfahren von Divers (2) bereitet und durch Wiederauflösen in sehr verdünnter Salpetersäure sowie genaues Ausfällen mit Ammoniak gereinigt; es bildet so einen gelben unlöslichen Niederschlag, welcher bei 100° eine

(1) Compt. rend. **96**, 30. — (2) JB. f. 1871, 235.

merkbare Zersetzung erleidet, so dafs der Procentgehalt des Silbers mit der Dauer des Trocknens bei höherer Temperatur wächst. Dieser Umstand macht die bisherigen Bestimmungen, welche stets mit einem bei höherer Temperatur getrockneten Salze ausgeführt wurden, hinfällig. Ein im Vacuum getrocknetes Salz gab nach Abzug einer kleinen Menge Wasser, welche das Salz zurückhält, 76,1 Proc. Ag, 9,8 Proc. Stickstoff und 14,1 Proc. Sauerstoff. Diese Resultate führen aber nicht zu der bisher angenommenen Formel NOAg, sondern zu der complicirteren $N_4O_5Ag_4$. Die *untersalpetrige Säure* hätte danach die Formel $N_4O_5H_4$, welche einem *Anhydrid* von der Formel N_4O_3 entspricht. Diese neue Formel steht auch besser im Einklang mit der quantitativen Untersuchung ihrer Umsetzungsproducte sowie mit den von Zorn (1) beobachteten sauren Salzen. Erhitzt man das Salz in einer luftleer gemachten Röhre bis zur Rothgluth, so erhält man aus 100 Thln. Salz 13,6 Thle. Stickoxyd und 2,1 Thle. Stickoxydul mit Stickstoff vermengt. Das zurückgebliebene Silber hält noch eine gewisse Menge salpetrigsaures und salpetersaures Silber zurück (1,3 Gewichtsthle. salpetrige Säure). Erhitzt man das Salz in einem trockenen Kohlensäurestrom, wodurch die Dämpfe der salpetrigen Säure fortgeführt und bestimmt werden können, so erhält man für 100 Thle. Salz 14,5 Thle. Stickoxyd und 3,7 Thle. Salpetrigsäureanhydrid. Diese Bestimmungen sind viel besser im Einklang mit der Formel $N_4O_5Ag_4$ als mit der einfacheren NOAg. Nach letzterer sollte man, entsprechend der Gleichung : NOAg = NO + Ag, 21,7 Proc. Stickoxyd erwarten. Nach der Formel $N_4O_5Ag_4$ bildet sich $2NO + N_2O_3 + Ag_4$, d. i. 10,6 Proc. Stickoxyd und 13,4 Proc. Salpetrigsäureanhydrid. Thatsächlich sind allerdings nur 3,7 Proc. beobachtet; berücksichtigt man jedoch, dafs 9,7 Proc. von dem Silber wieder absorbirt und unter vorausgegangener Bildung von Silbernitrit eine neue Menge Stickoxyd, in diesem Falle 3,8 Proc. gegeben haben, so wird dadurch die Gesammtmenge des Stickoxyds auf 14,4 Proc. ge-

(1) JB. f. 1882, 241.

bracht, was mit dem beobachteten Resultat von 14,5 Proc. so gut wie immer möglich übereinstimmt. Auf bloſsem Feuer erhitzt, zersetzt sich das Hyponitrit zuerst in ein Gemenge von Silber und Silbernitrit, welches bei den Wägungen den Silbergehalt gröſser erscheinen läſst und erst durch länger andauerndes Glühen gänzlich zerstört wird. Das Silberhyponitrit entwickelt, mit verdünnten Säuren erwärmt, Stickoxydul. Diese Reaction ist jedoch nicht so einfach, indem die Menge des Stickoxyduls nicht den gesammten Stickstoff entspricht, welcher nach der Formel NOAg entwickelt werden sollte. Dem entwickelten Gas ist stets etwas freier Stickstoff beigemengt, und in der Lösung findet sich eine beträchtliche Menge Salpetersäure vor. Die Hauptreaction vollzieht sich anscheinend nach folgender Gleichung: $4 N_4O_5H_4 = 7 N_2O + 2 NO_3H + 7 H_2O$. Sie haben ferner noch das Verhalten gegen oxydirende Agentien untersucht. Jod in Jodkalium gelöst ist ohne Wirkung auf die untersalpetrige Säure. Die Einwirkung des Broms ist sehr charakteristisch. Nach der Gleichung: $NOAg + 2 H_2O + 2 Br_2 = NO_3H + 3 HBr + AgBr$ wären 4 Atome Brom auf 1 Atom Silber erforderlich; unter Zugrundelegung der neuen Formel nach der Gleichung: $N_4O_5Ag_4 + 7 H_2O + 7 Br_2 = 4 NO_3H + 10 HBr + 4 AgBr$ dagegen auf 1 Atom Silber nur 3,5 Atome Brom. Unter 7 Versuchen wurde das erstere Verhältniſs niemals erreicht, sondern bewegte sich zwischen 1 : 3,50 bis 3,85, so daſs sich auch hieraus mit gröſserer Wahrscheinlichkeit die neuere Formel ergiebt. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat gab wenig übereinstimmende Resultate. Unter Anwendung eines groſsen Ueberschusses von Schwefelsäure und unter Beobachtung der Vorsicht, das Silbersalz auf einmal in die Mischung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat einzuführen, gelangt man zu ziemlich übereinstimmenden Resultaten, welche auf 3 Atome verbrauchten Sauerstoffs hinweisen. Die oxydirten Lösungen enthalten kein Ammoniak, aber sie entwickeln beim Erhitzen eine ziemlich beträchtliche Menge Stickoxydul. Die Oxydation erfolgt daher sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$N_4O_5Ag_4 + 3O + H_2O = N_2O + 2NO_3H + 2Ag_2O.$$

Damit ist eine neue Bestätigung der Formel $N_4O_5Ag_4$ gegeben.

R. H. Gaines (1) hat Beobachtungen angestellt, ob in porösen Substanzen, welche wie Platinschwamm ein grofses Condensationsvermögen für gasförmige Substanzen besitzen, die letzteren in flüssiger Form darin enthalten seien, und hat zu diesem Zweck *Salpetrigsäureanhydrid* gewählt, welches im flüssigen Zustande eine andere Farbe besitzt als im gasförmigen. Indem Er das möglichst rein und trocken dargestellte Gas durch eine leere und eine mit Platinschwamm gefüllte Röhre hindurchleitete und die Röhren allmählich abkühlte, konnte Er jedoch keinen Unterschied in dem Eintreten der Condensation constatiren. Unter einem Druck von 755 mm verdichtet es sich bei — 14,4° zu einer Flüssigkeit, welche nach Ihm eine tief grüne Farbe besitzt und nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, eine blaue. Setzt man jedoch etwas Wasser hinzu, so ändert sich die Farbe in blau. Der auf Zusatz von sehr wenig Wasser blau gewordene Theil (Salpetrigsäurehydrat?) mischt sich jedoch nur langsam mit dem übrigen noch grün gebliebenen.

Nach L. H. Friedburg (2) absorbirt *Schwefelkohlenstoff* reichliche Mengen von *Stickstoffdioxyd*. Eine solche Lösung kann in verschiedenster Weise dazu benutzt werden, wenn es sich darum handelt, Stickstoffdioxyd mit anderen Substanzen in Reaction treten zu lassen. Mischt man mit Stickstoffdioxyd gesättigten Schwefelkohlenstoff zu reinem *Benzol*, so erhält man neben anderen Producten grofse breite Krystalle von *p-Dinitrobenzol*. Läfst man die beiden Körper im Sonnenlicht aufeinander einwirken, so verschwinden die braunen Dämpfe und es beginnen sich in demselben Mafse kleine weifse Krystalle auszuscheiden, welche in Berührung mit Luft in Untersalpetersäure und Benzol zerfallen und daher als ein *Additionsproduct* entweder $C_6H_6(NO_2)_4$ oder $C_6H_6(NO_2)_6$, entsprechend dem Benzolhexachlorid, angesehen werden müssen. Eine sehr hübsche, auch als *Vorlesungsversuch* geeignete Reaction findet statt, wenn

(1) Chem. News 48, 97. — (2) Chem. News 47, 52 (Ausz.).

man den Stickstoffdioxyd enthaltenden Schwefelkohlenstoff mit trockenem *Schwefeldioxyd* zusammenbringt, indem sich hierbei die bekannten *Bleikammerkrystalle* ausscheiden.

A. Guyard (1) hat ausführliche Untersuchungen über den *Jodstickstoff* veröffentlicht. Unter Wasser oder noch besser unter wässerigem Ammoniak ist der Jodstickstoff ebenso empfindlich gegen Lichtschwingungen wie gegen Wärme und Schall oder gegen die Berührung mit einem festen Körper. Unter dem Einflufs des *Lichts* zersetzt er sich plötzlich unter Entwicklung von reinem Stickstoff und gleichzeitiger Bildung von Jodammonium sowie etwas Ammoniumjodat. Unter Wasser ist diese Zersetzung anfänglich ruhig, endigt aber gewöhnlich in einer heftigen Explosion; in Ammoniak geht dieselbe jedoch, so energisch sie auch sein mag, ruhig bis ans Ende vor sich. Der Jodstickstoff ist auch gegen das zerstreute Licht wie gegen directes empfindlich; die Schnelligkeit seiner Zersetzung ist proportional der Lichtintensität. Der Zerfall des Jodstickstoffs geht ebenso gut bei gewöhnlicher Temperatur wie in einem raschen Wasserstrom von 10°, 5° oder 1° vor sich. Das Wärmespectrum ist ohne Wirkung, von dem gefärbten Spectrum üben die gelben Strahlen die gröfste, die violetten Strahlen die geringste Wirkung aus. Hat der Jodstickstoff die Formel NH_2J, so zersetzt er sich im Wasser ohne Explosion unter dem Einflufs des Lichts nach der Gleichung : $2NH_2J = NH_4J_2 + N$. Meistens entspricht der Jodstickstoff nicht dieser Formel, sondern er enthält nur mehr oder weniger beträchtliche Mengen dieses Körpers, so dafs er sich immer nur theilweise nach der obigen Gleichung zersetzt und dann explodirt, wenn der Körper NH_2J (2) zerstört ist. Die Zersetzung in Ammoniak erklärt sich leicht für alle Formeln des Jodstickstoffs. Mit der Formel NHJ_2 erhält man z. B. die Gleichung : $5NHJ_2 + 12NH_3 = 10NH_4J + 7N + H$, welche der Erfahrung entspricht. Die Verbindungen der gleichen Formel entwickeln mehr Stickstoff

(1) Compt. rend. **97**, 526; ausführl. Monit. scientif. [3] **13**, 1011. — (2) Im Original steht, wohl in Folge eines Druckfehlers, NH_3J.

unter Ammoniak als unter Wasser, ferner bildet sich unter Wasser stets Ammoniumdijodid, unter Ammoniak dagegen Ammoniumjodid. Diese leichte Zersetzbarkeit des Jodstickstoffs unter Ammoniak läfst sich zur *Photometrie* sowie zur Bestimmung des chemischen und mechanischen Aequivalents des *Lichts* benutzen. Jedes durchsichtige Instrument, welches Jodstickstoff und Ammoniak enthält und mit welchem man die durch das Licht entwickelte Stickstoffmenge zu messen vermag, ist ein Radiometer oder Photometer. Für den practischen Gebrauch empfiehlt Er einen der Gay-Lussac'schen Bürette nachgebildeten *Apparat*, dessen in Cubikcentimeter eingetheilter Hals mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, während durch das Ansatzrohr die Flüssigkeit abzulassen ist. Man bringt in den Apparat 1,27 g Jod, füllt denselben vollständig mit Ammoniak an, so dafs nach dem Verschliefsen keine Luftblase zurück bleibt, und bringt ihn dann in das Licht. Der Stickstoff sammelt sich im graduirten Halse an, während man durch das Ansatzrohr soviel Flüssigkeit abfliefsen lassen kann, bis aufsen und innen gleiches Niveau vorhanden ist. 1,27 g Jod entwickeln 33,5 ccm Stickstoff. Seine Versuche haben gezeigt, dafs es gleichgültig ist, ob man freies Jod oder fertig gebildeten Jodstickstoff anwendet. Die Reaction vollzieht sich nach der angenäherten Gleichung : $13\,NH_3 + 10\,J = 10\,NH_4J + 3\,N$. Diese Zersetzung, welche als einer der interessantesten *Vorlesungsversuche* dienen kann, je nachdem man den mit Ammoniak und Jod beschickten Apparat im Dunkeln läfst oder das Strahlenbündel einer elektrischen Lampe darauf fallen läfst, kann auch zu einer bequemen *Darstellung von Jodammonium* und *Ammoniumjodat* verwendet werden. Man mischt Jod mit Ammoniak im Ueberschufs und läfst das Licht darauf einwirken. Wenn das Jod verschwunden, verdampft man das überschüssige Ammoniak und läfst das Jodammonium herauskrystallisiren, während das Ammoniumjodat in der Mutterlauge bleibt. — Mischt man Jod mit wässerigem Ammoniak, so theilt sich das Jod in zwei gleiche Theile, die eine Hälfte bildet Jodammonium, die andere Jodstickstoff gemäfs der Gleichung : $3\,NH_3 + 4\,J$

$= 2NH_4J + NHJ_2$. Unter dem Einflufs des Lichts und bei überschüssigem Ammoniak bildet sich noch weiter Jodammonium und es entwickelt sich Stickstoff. Es treten somit zwei sehr verschiedene Erscheinungen ein, eine rein chemische und eine photochemische. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dafs die Einwirkung ganz wie es die oben angegebene, zuerst von Odling (?) aufgestellte Gleichung verlangt, verläuft. Es geht ferner aus diesen Versuchen hervor, dafs, wenn man einen im Verhältnifs zum Ammoniak grofsen Ueberschufs von Jod anwendet, das Jodammonium sich auf Kosten des Jodstickstoffs in Ammoniumdijodid umwandelt und dafs der gebildete Jodstickstoff sich der Formel NH_2J nähert. Mit passenden Mengen Jod und Ammoniak nähern sich die gebildeten Producte der Formel NHJ_2; mit einem Ueberschufs von Ammoniak bildet sich etwas mehr Ammoniumjodat. Je mehr sich der Jodstickstoff der Formel NHJ_2 nähert, umsoweniger wird er beim Waschen mit reinem Wasser verändert. Endlich bildet das Ammoniak mit dem zweiten Jodatom des Ammoniumdijodids Jodstickstoff. Diese Thatsachen erklären alle bei der Darstellung des Jodstickstoffs beobachteten Erscheinungen. Die einfachste Gleichung, welche man für die beobachteten Thatsachen aufstellen kann, ist die folgende: $x NH_4OH + 233 NH_4OH + 303 J = JO_3NH_4 + 154 NH_4J + 10 N_8H_9J_{15} + 230 H_2O + x NH_4OH$, worin $x NH_4OH$ den Ueberschufs an Ammoniak, den man immer anwenden mufs, bedeutet. Die Formel $N_8H_9J_{15}$ des gewaschenen Jodstickstoffs ist nicht sehr entfernt von der Formel $N_8H_8J_{16} = 8(NHJ_2)$, des nicht gewaschenen Jodstickstoffs, so wie er innerhalb des Mittels, in dem er entstanden ist, existirt. Mit einem gröfseren Ueberschufs von Ammoniak, ausgedrückt durch $2x NH_4OH$, bildet sich beinahe doppelt so viel Ammoniumjodat, auch wird die Formel des Jodstickstoffs verwickelter, aber derselbe enthält doch wesentlich einen Körper $N_3H_4J_5$, dessen Zusammensetzung nicht weit von der Formel $N_3H_3J_6 = 3(NHJ_2)$, welche man als typisch für den *Jodstickstoff* betrachten kann, abweicht. Alle Jodstickstoffe werden durch das Licht verändert. Wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder schwef-

liger Säure behandelt, zersetzen sie sich zuerst unter Gasentwicklung mit nachfolgender heftiger Explosion. In Natriumthiosulfat lösen sie sich unter Bildung von Jodnatrium, freiem Ammoniak und Ammoniumsulfat. Der Jodstickstoff wird bei Abschluſs des Lichts zum Theil durch Jodkalium zersetzt; es bildet sich Kaliumdijodid, das keine Spur von Ammoniak enthält, und es hinterbleibt ein in Jodkalium unlöslicher Jodstickstoff. NHJ_2 verliert ein Atom Jod oder einen Bruchtheil desselben, um ein neues Jodid zu bilden. Bei Gegenwart des Lichts wird er dagegen vollständig zersetzt. Cyankalium löst ihn selbst bei Abschluſs des Lichts unter Stickstoffentwicklung. Der Jodstickstoff entsteht auch immer, wenn man ein lösliches Dijodid mit etwas concentrirtem Ammoniak behandelt; er hat die Eigenschaft sich mit *Kupferdijodid* zu einem in granatrothen Krystallen zu erhaltenden *Körper* $CuJ_2 . N_2H_4J_2$ zu verbinden. Diese Verbindung entsteht am leichtesten, wenn man eine blaue ammoniakalische Kupferlösung mit Kaliumdijodid versetzt, worauf nach wenigen Minuten sich die granatrothe krystallinische Verbindung absetzt. Dieselbe ist nach dem Trocknen sehr beständig, durch Waschen mit Wasser wird sie dagegen vollständig in Ammoniumdijodid und ein bronzefarbiges *Kupferoxyjodid* $Cu_2O_4J_2$ (?) zerlegt, welches sich durch Erhitzen in schwarzes Kupferoxyd, Jod und Sauerstoff zersetzt. Das Doppeljodid von Kupfer und Stickstoff wird durch wässeriges Ammoniak zersetzt; es bildet sich eine blaue ammoniakalische Lösung von Kupferjodid und es hinterbleibt ein explosiver Rückstand von Jodstickstoff. Erhitzt man das Doppeljodid gelinde, so hinterbleibt ein Rückstand von Kupferjodür, während Jod und die Zersetzungsproducte des Jodstickstoffs sich entwickeln; condensirt man die letzteren, so erhält man ein schwarzes Product, das durch Wasser in einen schwarzen krystallisirbaren Jodstickstoff zersetzt wird, der ganz dem Jod gleicht, aber sich von allen andern Jodüren des Stickstoffs dadurch unterscheidet, daſs er unter Aufbrausen in Kalilauge löslich ist. Es entwickelt sich Stickstoff oder Wasserstoff und es bildet sich reichlich Ammoniak. Es existirt noch ein anderes *Jodid des Kupfers*

mit Stickstoff, das nicht granatroth, sondern schwarz ist. Es bildet sich, wenn man das Schweitzer'sche Reagens mit Kaliumdijodid behandelt. Seine Eigenschaften sind denen des granatrothen ähnlich, es wird auch durch Waschen mit Wasser zersetzt, aber der kupferhaltige Rückstand ist explosiv.

J. Remsen und E. H. Keiser (1) haben bei der Destillation des Phosphors im Wasserstoffstrom und raschem Abkühlen der Dämpfe den Phosphor in der Form einer weifsen schneeigen Masse als sogenannten *„weifsen Phosphor“* erhalten (2). Sie beschreiben einen *Apparat*, mittelst dessen die Darstellung dieses weifsen Phosphors am besten gelingt. Derselbe ist leicht und plastisch, auf Filtrirpapier gebracht stöfst er reichliche weifse Dämpfe aus und schmilzt nach kurzer Zeit zu kleinen Kügelchen gewöhnlichen Phosphors zusammen. Er steht zu dem gewöhnlichen Phosphor in demselben Verhältnifs wie die Schwefelblumen zum Stangenschwefel. Er ist Phosphor in der feinsten Vertheilung, in einem verschiedenen physikalischen Zustand, in dem er weniger empfindlich gegenüber der Einwirkung des Lichts ist.

A. Irving (3) weist auf die bis jetzt nur wenig bekannte (4) *Umwandlung des Phosphorigsäureanhydrids in Phosphorsäureanhydrid und amorphen Phosphor* durch die Wirkung des Sonnenlichts hin. Das Phosphorigsäureanhydrid ist bekanntlich eine weifse schneeartige Masse, welche sich an der Luft entzündet. Setzt man jedoch dasselbe einige Tage dem directen Sonnenlicht aus, so wird es von ausgeschiedenem Phosphor braunroth gefärbt und es entzündet sich nicht mehr, wenn es an die Luft gebracht wird, und in der Lösung läfst sich viel Phosphorsäure nachweisen. Er erklärt dieses Verhalten durch die geringe Stabilität des ungesättigten P_2O_3 moleküls und die

(1) Am. Chem. J. 4, 459; Chem. News 48, 201. — (2) Dieser weifse lockere Phosphor wurde von dem Referenten dieses häufig auch bei der Destillation einer phosphor- und jodphosphoniumhaltigen *Jodwasserstoffsäure* und Abkühlung der Dämpfe mittelst eines gewöhnlichen Kühlers beobachtet. *C. H.* — (3) Chem. News 48, 178. — (4) Vgl. Wislicenus-Strecker's Lehrbuch der anorganischen Chemie.

durch die Lichteinwirkung geweckten Energieen der gegenseitigen Anziehung der Sauerstoff- und Phosphoraffinitäten, und zieht eine Parallele zwischen P_2O_3 und dem gleichfalls ungesättigten und daher selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff P_2H_4.

W. T. Wenzell (1) empfiehlt zur *Darstellung der Phosphorsäure* die langsame Oxydation des Phosphors an der Luft und schlägt zu diesem Zweck geeignete *Apparate* vor. Zur Entfernung des Arsens empfiehlt Er das Erhitzen der so erhaltenen Phosphorsäure, wobei die Arsensäure durch die phosphorige Säure reducirt und als metallisches Arsen ausgeschieden wird. Da die phosphorige Säure sich schon bei 170° in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt, so glaubt Er, daſs zur Ausscheidung des Arsens eine Temperatur von 160° genüge. Nach dem Filtriren wird mit Salpetersäure oxydirt, wobei man jedoch ein Zehntel der Flüssigkeit zurückstellt, um falls zuviel Salpetersäure zugesetzt wurde, diesen Ueberschuſs dadurch zu beseitigen. Nach Ihm ist ein Gehalt an freier Salpetersäure mehr zu vermeiden als ein geringer Gehalt an phosphoriger Säure.

Im Anschluſs an obige Arbeit macht E. W. Runyon (2) noch einige practische Angaben über die Dimensionen der Oxydationsgefäſse und über die ganze Anordnung der Apparate. Die Temperatur von 160° hält Er zur Ausfällung des Arsens für nicht genügend, nach Ihm sind 190 bis 200° erforderlich um alles Arsen auszufällen. Es tritt hier allerdings ein Verlust durch Entweichen von Phosphorwasserstoff ein, der aber der gröſseren Reinheit der Säure gegenüber nicht in Betracht kommt.

Nach J. Philipp (3) erhält man, wenn *Phosphor* mit mäſsig verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erwärmt wird, unter heftiger Reaction neben Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure auch ziemlich beträchtliche Mengen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 14, 24. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 14, 48. — (3) Ber. 1883, 749.

von *Unterphosphorsäure*. Während des Erkaltens krystallisirt *unterphosphorsaures Silber* heraus, während der andere größere Theil durch Zusatz von Ammoniak als rein weißer Niederschlag gefällt wird. Nur wenn die Flüssigkeit durch Ammoniak dem Punkte der Neutralisation nahe gebracht wird, mischt sich etwas phosphorigsaures Silber bei und veranlaßt eine nachfolgende Gelb- oder Braunfärbung. Nachdem alles Silber ausgefällt, sind noch namhafte Mengen von Unterphosphorsäure vorhanden, welche durch erneuten Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak erhalten werden können, erst ganz zuletzt erzeugt Ammoniak den gelben Niederschlag von Silberphosphat. Zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an unterphosphors. Silber verfährt man am besten wie folgt : In die Lösung von 6 g Silbernitrat und 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) und 100 ccm Wasser, welche in einem sehr geräumigen Kolben sich befinden und stark auf dem Wasserbade erwärmt worden sind, werden 8 bis 9 g Phosphor auf einmal eingetragen. Sobald die eintretende stürmische Reaction nachgelassen hat, wird das Gefäß vom Wasserbad heruntergenommen, nach dem Erkalten von dem überschüssigen Phosphor durch Filtriren getrennt und das an sich schon in Salpetersäure schwer lösliche unterphosphors. Silber, Ag_2PO_3, durch Zusatz von Silbernitrat gefällt sowie durch Umkrystallisiren aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat gereinigt. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter lebhaftem Erglühen und ohne Gewichtsveränderung glatt in Silber und Silbermetaphosphat.

E. Filhol und Senderens (1) haben die *Einwirkung des Schwefels auf die alkalischen Phosphate* näher untersucht. Mischt man fein vertheilten Schwefel mit einer Lösung von Trinatrium- oder -kaliumphosphat, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, bei 100° geht dagegen die Bildung von Polysulfuret und Thiosulfat in nachweisbarer Menge vor sich. Wendet man etwas concentrirte Lösungen an, so läßt sich in weniger als zwei Stunden die Umwandlung des

(1) Compt. rend. **96**, 1051.

Trinatriumphosphats in das gewöhnliche *Dinatriumphosphat* entsprechend der Gleichung: $6PO_4Na_3 + 3H_2O + S_n = 2Na_2S_m + Na_2S_2O_3 + 6PO_4HNa_2$ beobachten. Die Einwirkung des Schwefels kann jedoch unter dem combinirten Einfluſs der Wärme und der Zeit noch weiter gehen, indem auch das Dinatriumphosphat unter Bildung von Polysulfuret und Thiosulfat zersetzt wird. Wie Ihre darauf bezüglichen Versuche dargethan haben, ist die Grenze dieser Einwirkung erreicht, wenn das von Ihnen (1) schon früher beschriebene, neutral reagirende *Trinatriumdiphosphat* $(PO_4)_2Na_3H_3$ entstanden ist.

A. Joly (2) hat die Zersetzung der *sauren Erdalkaliphosphate* näher untersucht. Gieſst man in eine verdünnte Phosphorsäurelösung so viel Kalk- oder Barytwasser, daſs die Flüssigkeit gleiche Aequivalente Säure und Base enthält, so reagirt die klare Flüssigkeit gegen Lackmus noch sauer, gegen Helianthin aber neutral; reibt man jetzt die Wände des Gefäſses mit einem Glasstabe, oder erhöht man die Temperatur auf 80°, so trübt sich die Flüssigkeit und es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von einfach-phosphors. Baryt, während das gleichzeitige Rothwerden der Helianthinlösung beweist, daſs freie Phosphorsäure sich gebildet hat. Das *zweifach-saure Phosphat* zerlegt sich daher bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluſs einer mechanischen Wirkung oder durch Erhöhung der Temperatur zum Theil in unlösliches *einfach-saures Phosphat* und *Phosphorsäure*, während ein anderer Theil desselben in der Lösung bleibt. Die Menge des gefällten Dimetallphosphats hängt übrigens von dem Verdünnungsgrade der Basen und Säuren ab; sie vermehrt sich mit der Concentration und wenn ein gewisser Grad überschritten ist, kann man keine Neutralität mehr erhalten; das Dimetallphosphat scheidet sich von selbst ab. Diese Zersetzung der sauren Phosphate in ein basischeres Salz und freie Säure ist schon längst von Debray (3) sowie Erlenmeyer (4) nachgewiesen worden und es konnte

(1) JB. f. 1881, 198; f. 1882, 264. — (2) Compt. rend. 97, 1480. — (3) JB. f. 1860, 72. — (4) JB. f. 1878, 254.

sich nur fragen, ob diese Zersetzung durch Wasser analog der des Wismuthnitrats oder Antimonchlorürs verläuft. Der Vorgang ist jedoch ein ganz anderer. Läfst man auf wechselnde Mengen des *zweifach-phosphors. Calciums*, das man in schönen rhomboidalen Blättchen von der Zusammensetzung $CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$ erhalten kann, das gleiche Volumen Wasser einwirken, so findet man, dafs nicht nur das Gewicht der freien Phosphorsäure zugleich mit dem Gewicht des zersetzten sauren Calciumphosphats zunimmt, sondern dafs auch das Verhältnifs zwischen der Gesammtphosphorsäure und der gebundenen Phosphorsäure continuirlich bis sehr nahe zu 1,5 wächst. Vergleicht man P (das Gewicht des Monocalciumphosphats, das mit 100 ccm Wasser zusammengebracht wird), p (das Gewicht der freien Phosphorsäure) und R (das Verhältnifs der gesammten zur freien Phosphorsäure), so findet man, wenn P zwischen 4,02 bis zu 49,01 g variirt, p gleich 0,106 bis zu 5,645 variirend und R gleich 1,05 bis 1,34. Vermehrt man das Gewicht des Monocalciumphosphats, so gelangt man zu einem Punkt, bei welchem das ganze Salz nicht mehr verschwindet. Die Lösung ist dann gesättigt. Für P = 64,32 wird R = 1,40 und p hat sich auf 8,06 erhöht, aber es bleibt noch eine kleine Menge Salz ungelöst. Bringt man etwas Wasser hinzu und analysirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit, so sieht man R sich bis auf 1,50 erhöhen, durch Zusatz weiterer Wassermengen dagegen sich wieder vermindern. Es ergiebt sich daraus, dafs in dem Mafse, als man für die gleiche Wassermenge das Gewicht des Monocalciumphosphats erhöht, das Verhältnifs des gesammten zur gebundenen Phosphorsäure sich von einer von 1 wenig abweichenden Zahl für die verdünnten Lösungen auf 1,5 erhöht; dann aber durch neuen Zusatz von Salz, indem sich das letztere ohne Veränderung in der sauren Flüssigkeit löst, sich wieder um etwas verringert. Mit anderen Worten, wenn man eine der concentrirteren Lösungen, welche gefälltes Dicalciumphosphat enthält, mit Wasser verdünnt, so verschwindet das letztere zum Theil, der Werth R nimmt ab und kommt für sehr verdünnte Lösungen der Einheit nahe. In einer sauren Flüssigkeit, welche ein bestimmtes Gewicht p freie Phosphor-

säure enthält, kann man im Maximum ein Gewicht P Monocalciumphosphat auflösen; überschreitet man diese Grenze, so scheidet sich Dicalciumphosphat ab. Concentrirt man eine verdünnte Lösung im Vacuum, so scheidet sich, indem sich R vergrößert, Dicalciumphosphat aus und man kann auf diese Weise schöne Krystalle dieses Salzes erhalten. Erreicht R den Werth 1,5, so wird jetzt Monocalciumphosphat ausgeschieden und die freie Säure vermehrt sich in der Flüssigkeit. Setzt man zu den durch Zersetzung des Monocalciumphosphats resultirenden sauren Lösungen irgend eine Substanz, welche sich mit der Phosphorsäure verbinden kann, so ist das Gleichgewicht gestört und es scheidet sich Dicalciumphosphat aus.

C. Rammelsberg (1) macht Angaben über einige *Pyrophosphate*. Das *saure Natriumpyrophosphat* (2) erhält man durch Versetzen der Lösung des normalen Phosphats in der Wärme mit Essigsäure beim Abkühlen in schönen Krystallen von der Zusammensetzung $H_2Na_2P_2O_7 . 6 H_2O$. Aus der Mutterlauge scheidet sich ein fein krystallinisches Salz aus, welches aus einem Doppelsalz des normalen und sauren Pyrophosphats, $Na_6H_2(P_2O_7)_2 . 2 H_2O$, besteht. *Ammoniumnatriumpyrophosphat*, $Na_2(NH_4)_2P_2O_7 . 6 H_2O$, monokline prismatische Krystalle. *Lithiumpyrophosphat*, $Li_4P_2O_7 . 2 H_2O$, wird mittelst Auflösen der noch natriumhaltigen Fällung eines Lithiumsalzes durch Natriumpyrophosphat in Essigsäure und Fällen mit Alkohol als voluminöser Niederschlag erhalten (3). Die Darstellung eines sauren Pyrophosphats ist Ihm nicht gelungen. Die Angabe Lamy's (4), daß das *saure Thalliumphosphat* durch Erhitzen auf 250° sich in saures Pyrophosphat umwandele, konnte Er nicht bestätigen, erst bei andauerndem Erhitzen auf 275° bildet sich dasselbe. Die Lösung erstarrt beim freiwilligen Verdunsten zu einer krystallinischen Masse $H_2Tl_2P_2O_7 . H_2O$. Wird die Mutterlauge mit Thallium-

(1) Berl. Acad. Ber. 1883, 21; Ann. Phys. [2] **20**, 943. — (2) Schwarzenberg, JB. f. 1847 und 1848, 348. — (3) Merling, JB. f. 1879, 1043. — (4) JB. f. 1865, 246.

carbonat versetzt, so bilden sich feine durchsichtige Nadeln des *neutralen Pyrophosphats* $Tl_4P_2O_7$.

K. A. Wallroth (1) hat die durch Zusammenschmelzen von *Phosphorsalz mit Metalloxyden* bis zur Sättigung entstehenden und beim Erkalten in Krystallen sich abscheidenden *Phosphate* (2) näher untersucht. *Phosphate der Oxyde RO.* Das *Cadmiumnatriumpyrophosphat*, $CdNa_2P_2O_7$, ist krystallinisch, weifs und in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, löslich, schmilzt auf dem Platinblech und verwandelt sich in ein durchsichtiges Glas. Das *Mangannatriumpyrophosphat*, $MnNa_2P_2O_7$, bildet prismatische fleischfarbige, in Säuren lösliche Krystalle, welche beim Schmelzen ein amethystfarbiges Glas geben. Das *Zinknatriumpyrophosphat*, $ZnNa_2P_2O_7$, zeigt mikroskopische, in Säuren lösliche, zu einem farblosen Glas schmelzende Tafeln; das *Calciumnatriumpyrophosphat*, $Ca_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$, ein krystallinisches, schwer zu einem weifsen Email schmelzendes Pulver; das *Magnesiumnatriumpyrophosphat*, $Mg_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$, durchsichtige mikroskopische, leicht in Säuren lösliche, ein durchsichtiges Glas gebende Prismen; das *Kobaltnatriumpyrophosphat*, $Co_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$, kirschrothe, lösliche, zu einem blauen Glas schmelzende Prismen; das *Nickelnatriumpyrophosphat*, $Ni_{10}Na_{16}(P_2O_7)_9$, gelbe, weniger lösliche, zu einem braunen Glas schmelzende Prismen; das *Berylliumnatriumphosphat*, $BeNaPO_4$, hexagonale, in der Kälte wenig, in heifsen Säuren leicht lösliche unschmelzbare Tafeln; das *Kupfernatriumphosphat*, $Cu_6Na_6(PO_4)_4$, ein bläuliches krystallinisches, in Essigsäure unlösliches, in stärkeren Säuren lösliches, zu einem grünen Glas schmelzendes Pulver. *Phosphate der Oxyde R_2O_3.* Das *Wismuthpyrophosphat*, $Bi_4(P_2O_7)_3$, bildet hexagonale, gut ausgebildete, durch Wasser zersetzbare und ein weifses Email gebende Tafeln; das *Chromnatriumpyrophosphat*, $Cr_2Na_2(P_2O_7)_2$, ein schön grünes, aus

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 316 (Corresp.); Ber. 1883, 3059 (Ausz.). — (2) Vgl. Emerson, JB. f. 1864, 686; G. Rose, JB. f. 1867, 7; Scheffer, JB. f. 1867, 259; Wunder, JB. f. 1870, 359; f. 1871, 323; Knop, JB. f. 1871, 318; Jörgensen, JB. f. 1877, 264.

deutlichen Kryställchen bestehendes unlösliches und unschmelzbares Pulver. Beim Erhitzen nimmt letzteres eine braune Farbe an, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Das *Aluminiumnatriumpyrophosphat*, $Al_2Na_2(P_2O_7)_2$, läſst sich nur schwierig in durchsichtigen, in Säuren unlöslichen, zu einem beim Erkalten opak werdenden Glas schmelzenden Prismen erhalten. Das *Cernatriumpyrophosphat*, $Ce_2Na_2(P_2O_7)_2$, bildet federfahnartig gruppirte Prismen, unlöslich in Essigsäure, in verdünnten Mineralsäuren erst in der Hitze leicht löslich. Es schmilzt nicht beim Erhitzen, verwandelt sich aber in eine gelbgrüne undurchsichtige Masse. Das *Lanthannatriumpyrophosphat*, $La_2Na_2(P_2O_7)_2$, bildet mikroskopische, dem vorigen ähnliche Prismen; das *Yttriumnatriumpyrophosphat*, $Y_2Na_2(P_2O_7)_2$, mikroskopische, unschmelzbare, in stärkeren Säuren leicht lösliche Prismen; das *Erbiumnatriumpyrophosphat*, $Er_2Na_2(P_2O_7)_2$, ein röthliches, aus rhombischen Prismen bestehendes; das *Ytterbiumnatriumpyrophosphat*, $Yb_2Na_2(P_2O_7)_2$, ein weiſses, aus ähnlichen Krystallen bestehendes Pulver, in seinem Verhalten den vorhergehenden Salzen ähnlich. Das *Didymphosphat*, $Di_2(PO_4)_2$, bildet mikroskopische, gut ausgebildete unschmelzbare und unlösliche Prismen. *Phosphate der Oxyde* RO_2: *Thoriumnatriumphosphat*, $Th_2Na(PO_4)_3$, mikroskopische, wahrscheinlich klinorhombische, unschmelzbare und unlösliche Prismen. Das *Zirkonnatriumphosphat* hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $Zr_2Na(PO_4)_3$. Das Zinn- und Titansalz sind schon von Wunder (1) dargestellt worden.

Hautefeuille und Margottet (2) haben durch Anwendung von geschmolzener *Metaphosphorsäure* und Silberphosphat als Lösungsmittel eine Reihe unlöslicher *Phosphate* im krystallisirten Zustand dargestellt. Durch Mischung dieser beiden Substanzen läſst sich sowohl der Grad der Acidität wie auch der Schmelzpunkt verändern, so daſs man der Mischung immer eine gröſsere Schmelzbarkeit als wie den darzustellenden Phosphaten verleihen kann. Die Sesquioxyde des *Eisens*,

(1) JB. f. 1870, 359; f. 1871, 323. — (2) Compt. rend. 96, 849.

Chroms und *Urans*, wie auch ihre durch Fällen mit phosphors. Natron erhaltenen *Phosphate* werden von schmelzender Metaphosphorsäure energisch angegriffen und in *Metaphosphate* von der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O_3 . 3 P_2O_5$ oder $M_2(PO_3)_6$ verwandelt. Diese Phosphate sind krystallisirt, unlöslich in Wasser und Säuren, so dafs man sie leicht mit Hülfe von kochendem Wasser isoliren kann. Die Krystallisation ist derart rasch, dafs die Berührung der Metaphosphorsäure mit dem Oxyd oder amorphen Phosphat genügt, um ein neues Phosphat von krystallinischem Aussehen und constanter Zusammensetzung zu erhalten. Am vollständigsten werden die Krystalle ausgebildet, wenn man die durch Fällung erhaltenen Phosphate mit der vierfachen Menge schmelzender Metaphosphorsäure innig vermengt. Das *Aluminiumphosphat* bildet sich gleichfalls von entsprechender Zusammensetzung beim Behandeln von Thonerde mit geschmolzener Metaphosphorsäure, aber es krystallisirt schlecht, da die gebildeten Krystalle bei der Temperatur, welche nöthig ist um die Metaphosphorsäure im Schmelzen zu erhalten, wieder erweichen. Setzt man jedoch der Metaphosphorsäure eine kleine Menge von Silberphosphat hinzu, so erhält man eine viel schmelzbarere Mischung und damit besser ausgebildete Krystalle. Das *Aluminiummetaphosphat*, $Al_2(PO_3)_6$, bildet farblose durchsichtige Krystalle. Die vorherrschende Form ist eine Combination des Würfels mit dem Octaëder oder einem Trioctaëder. Die Flächen sind oft ein wenig gekrümmt und das Ganze bietet den Anblick eines sphärischen Polyëders; sie sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. *Eisenoxydmetaphosphat*, $Fe_2(PO_3)_6$, bildet durchsichtige, schwach grüngelbe Krystalle, aus langen orthorhombischen Prismen mit vierseitigen Pyramiden bestehend. Sie zeigen unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols deutliche Farbenringe. *Chromoxydmetaphosphat*, $Cr_2(PO_3)_6$, erhält man in deutlich orthorhombischen, gewöhnlich rautenförmig gezeichneten Krystallen, welche mit gelblichgrüner Farbe durchsichtig sind. *Uranoxydphosphat*, $Ur_2(PO_3)_6$, bildet schöne smaragdgrüne rectanguläre Tafeln, welche sich von einem orthorhombischen Prisma ableiten. Von diesen vier

Phosphaten krystallisirt das Aluminiumsalz in regulären Krystallen, welche ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind, während die Krystalle der drei anderen Salze dem rhombischen System angehören und energisch das polarisirte Licht depolarisiren. Man könnte daher an dem Isomorphismus der vier Salze zweifeln. Wenn man jedoch das Aluminiummetaphosphat bei Gegenwart variabler Mengen der anderen Phosphate darstellt, so läſst sich nachweisen, daſs sich Thonerde und die anderen Sesquioxyde in allen Verhältnissen ersetzen. Die Krystalle der so erhaltenen Doppelphosphate zeigen vorwiegend die Form eines Prismas mit hemiëdrischen Flächen, welche auf ein Tetraëder führen. Ist die Thonerde in sehr groſsem Ueberschuſs gegenüber den anderen Sesquioxyden, so wirken die Krystalle auf das polarisirte Licht, obgleich ihre vorherrschende Form ein Tetraëder ist. Enthalten die Krystalle jedoch nur wenig Thonerde, so verschwinden die hemiëdrischen Flächen, und die Krystalle, deren Form ein orthorhombisches Prisma mit nahe 90° ist, zeigen dann die oft bemerkten rautenförmigen Zeichnungen. Die Gegenwart kleiner Mengen der Phosphate des Chroms, Urans und Eisens modificiren daher die *optischen Eigenschaften* der Krystalle des *Aluminiummetaphosphats*, obgleich ihre reguläre Krystallform anscheinend noch keine Veränderung erfahren hat. Es zeigt sich hier ein analoger Fall von *Isomorphismus* wie bei dem natürlichen, nur Thonerde enthaltenden Leucit und dem künstlichen, Eisenoxyd enthaltenden. Der erstere ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, während der letztere stark doppelbrechend ist. Auſser diesen *Metaphosphaten* haben Sie auch noch die des *Nickels* und *Kobalts* sowie vieler anderer Basen in schönen Krystallen dargestellt. — Auf analoge Weise läſst sich auch, wie Sie in einer zweiten Mittheilung (1) nachweisen, eine *Verbindung der Phosphorsäure mit Kieselsäure* erhalten. Bringt man in geschmolzene Metaphosphorsäure amorphe, nur getrocknete, aber nicht geglühte

(1) Compt. rend. 96, 1052.

Kieselsäure (1), so verbinden sich die beiden Körper sofort miteinander. War die Kieselsäure stärker erhitzt, so tritt die Verbindung viel langsamer ein und die durch Zersetzung der Silicate erhaltene Kieselsäure widersteht der Einwirkung der geschmolzenen Metaphosphorsäure, wenn nicht die letztere auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird. Die Verbindung von Kieselsäure und Metaphosphorsäure ist sehr wenig löslich in der überschüssigen Phosphorsäure, denn schon eine kleine Menge von Kieselsäure läfst zahllose mikroskopische Kryställchen entstehen; ihre Löslichkeit ist jedoch nachweisbar, denn die Krystalle vergröfsern sich, wenn man nach und nach kleine Mengen von amorpher Kieselsäure der Metaphosphorsäure hinzusetzt. Die Krystalle, welche mittelst kochenden Wassers leicht von der überschüssigen Phosphorsäure zu befreien sind, bilden farblose durchsichtige Octaëder, ohne Wirkung auf das polarisirte Licht; sie sind hart genug um Glas zu ritzen; ihre Dichte ist 3,1 bei 14°; sie schmelzen vor dem Löthrohr zu einem farblosen Glas, das auch beim Erkalten klar bleibt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $P_2O_5 . SiO_2$. Da das Phosphat der Kieselsäure wie auch die Phosphate der Sesquioxyde in geschmolzener Metaphosphorsäure löslich sind, so hat man hier das Mittel, um Kieselsäure auf Oxyde unter Umständen einwirken zu lassen, welche der Bildung krystallisirter Silicate günstig sind. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche, wie die Darstellung von krystallisirten *Silicaten der Zirkonerde* und mehrerer *Sesquioxyde*, sind auch von Erfolg begleitet gewesen. — Behandelt man die Metaphosphate mit Metaphosphorsäure, welcher man eine progressiv wachsende Menge von Silberphosphat zugesetzt hat, so lassen sich, wie aus einer dritten Abhandlung Derselben (2) hervorgeht, sehr schöne Krystalle nicht nur von *Pyrophosphaten* und *Orthophosphaten*, sondern auch von *intermediären Phosphaten* erhalten. Unter anderen erhält man auch *Doppelsalze*, welche gleichzeitig ein *Sesquioxyd*

(1) Die Kieselsäure wurde durch Zersetzung von Fluorsilicium mit Wasser erhalten. — (2) Compt. rend. **96**, 1142.

und *Silber* enthalten. Dieses letztere Metall kann leicht durch eine alkalische Basis ersetzt werden. Schmilzt man 2 Thl. *Thonerde* mit einer Mischung von 4,6 Thln. *Metaphosphorsäure* und 8 Thln. *Silberorthophosphat* zusammen, oder behandelt man die Krystalle von *Aluminiummetaphosphat* mit ihrem dreifachen Gewicht *Silberphosphat*, so erhält man farblose, vollkommen durchsichtige, stark doppelbrechende Krystalle eines orthorhombischen Prismas von der Zusammensetzung $2\,Al_2O_3 . Ag_2O . 4\,P_2O_5$. Dieses *Doppelphosphat* ist eine der schönsten Substanzen, welche man auf trockenem Wege erhalten kann. Seine rasche Krystallisation ist die Folge seiner geringen Beständigkeit in der geschmolzenen Mischung. Es genügt ein kleiner Ueberschufs von Metaphosphorsäure, um silberfreie klinorhombische Krystalle von *Thonerde-meta-pyrophosphat*, $Al_2O_3 . 2\,P_2O_5$, zu erhalten, während ein Ueberschufs an Silberphosphat die ursprünglichen Krystalle oder die des Metapyrophosphats in spitze Octaëder des *Pyrophosphats der Thonerde*, $2\,(Al_2O_3) . 3\,P_2O_5$, umwandelt. Die *Sesquioxyde* des *Eisens und Chroms*, wie ihre amorphen *Phosphate* können gleichfalls zahlreiche krystallisirte Phosphate geben. Ein *Eisen-Silberphosphat*, $2\,Ag_2O . 2\,Fe_2O_3 . 5\,P_2O_5$, erhält man in schönen orthorhombischen, stark lichtbrechenden, leicht röthlich gefärbten Krystallen. Das entsprechende *Chrom-Silberphosphat*, $2\,Ag_2O . 2\,Cr_2O_3 . 5\,P_2O_5$, bildet tief smaragdgrüne klinorhombische, sphenartig gezeichnete Krystalle. Auch das *Uranphosphat* kann ähnliche Doppelsalze liefern.

P. de Wilde (1) hält die von H. Rose (2) beobachtete Umsetzung des *Phosphortrichlorids* und *Phosphorwasserstoffs* in Salzsäure und Phosphor gemäfs der Gleichung : $PCl_3 + PH_3 = 3\,HCl + P_2$ nach den vorliegenden calorimetrischen Angaben für unwahrscheinlich. Seine Versuche ergaben in der That, dafs reiner Phosphorwasserstoff nur sehr langsam auf Phosphortrichlorid einwirkt. Bei Rose's Versuchen waren vorzugsweise die Dämpfe des beigemengten flüssigen Phosphor-

(1) Ber. 1883, 216; Ausz. aus Bull. de l'Acad. royale de Belg. [3] 5, 771. — (2) Ann. Phys. [1] 24, 307.

wasserstoffs wirksam. Zweitens bildet sich neben Salzsäure nicht freier Phosphor, sondern fester Phosphorwasserstoff. *Phosphortribromid* zersetzt sich gleichfalls rasch mit PH_3 unter Bildung von festem Phosphorwasserstoff.

Derselbe (1) beobachtete beim Uebergießsen von *Jodphosphonium* und *Phosphortrichlorid* eine verwickelte Reaction, deren Hauptproducte Chlorwasserstoff, gasförmiger Phosphorwasserstoff, fester Phosphorwasserstoff und *Phosphordijodid* P_2J_4 sind. Die Reaction ist besonders merkwürdig, weil sie unter Wärmeabsorption stattfindet. Der Vorgang erklärt sich durch die leichte Zersetzbarkeit des Jodphosphoniums. Das daraus entstehende Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich mit Phosphortrichlorid in der eben geschilderten Weise, Jodwasserstoff setzt sich mit Phosphortrichlorid in Salzsäure und Phosphortrijodid um, welch letzteres durch Phosphorwasserstoff zu Phosphordijodid reducirt wird : lauter exothermische Reactionen.

E. Dervin (2) beschrieb eine neue Methode zur Darstellung von *Phosphoroxychlorid*, welche auf der Oxydation des *Phosphortrichlorids* durch trockenes *Kaliumchlorat* beruht. In eine geräumig tubulirte Retorte bringt man 500 g Phosphortrichlorid, verbindet den Hals derselben mit einem Rückflufskühler und läfst nun durch den Tubulus 4 g geschmolzenen und feingepulverten Kaliumchlorats hineinfallen. Die Flüssigkeit erhitzt sich rasch und geräth ins Kochen. Hat das Kochen nachgelassen, so bringt man eine neue Menge Kaliumchlorat hinzu und fährt so fort bis 160 g eingetragen sind. Das Ende der Reaction ist dadurch charakterisirt, dafs die drei letzten Dosen, welche überflüssig sind, kein Aufkochen mehr zur Folge haben, sondern nur noch etwas Chlor entwickeln, besonders wenn Spuren von Feuchtigkeit zugegen sind. Nach Beendigung der Reaction destillirt man das Phosphoroxychlorid ab und gewinnt es, wenn man die ersten Antheile, die etwas freies Chlor enthalten, gesondert auffängt, ganz rein vom Siedepunkt 107

(1) Ber. 1883, 217; Ausz. aus Bull. de l'Acad. royale de Belg. [3] **5**, 774. — (2) Compt. rend. **97**, 576; J. pr. Chem. [2] **28**, 382 (Ausz.).

bis 108°. Die Einwirkung des Kaliumchlorats auf Phosphortrichlorid erfolgt nach der Gleichung : $KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl$.

J. Riban (1) hat Seine (2) Versuche über die Bildung von *Phosphoroxychlorid durch die vereinigte Wirkung des Kohlenoxyds und Chlors auf ein Gemenge von Calciumphosphat und Kohle* auch an anderer Stelle veröffentlicht. — A. Ogliagoro (3) bemerkt dazu, dafs, da beim Ueberleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor über Knochenkohle *Chlorkohlenoxyd* gebildet werde, die Reduction des Tricalciumphosphats wohl durch das letztere stattfinden werde.

Isambert (4) hat das *Phosphorsesquisulfid* P_4S_3 (5) auch mit Hilfe des gewöhnlichen Phosphors dargestellt. In Schwefelkohlenstoff gelöst, verbinden sich die beiden Elemente nicht mit einander, auch bei 100° in einer Kohlensäureatmosphäre tritt noch keine Vereinigung ein, erst bei 130° findet dieselbe plötzlich unter heftiger Explosion statt. Man kann zwar, wie schon Dupré (6) vorgeschlagen hatte, durch Anwendung eines nicht zu flüchtigen Lösungsmittels, wie Petroleum, diese Reaction mäfsigen, aber es ist hierbei immer eine Einwirkung der Flüssigkeit auf die Verbindung zu befürchten; thatsächlich ist auch die so erhaltene Verbindung durch Kohlenstoff schwarz gefärbt. Aufserdem lösen diese flüssigen Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger Schwefel und Phosphor auf, so dafs es schwer hält, eine Verbindung von der gewünschten Zusammensetzung zu gewinnen. Da nach den Versuchen von Lemoine (5) der Phosphor nicht mehr auf die höheren Schwefelverbindungen des Phosphors einwirkt, um sie in phosphorreichere Verbindungen überzuführen, so ist es wichtig, sofort die richtige Verbindung des Phosphors mit Schwefel zu erhalten. Wie Er gefunden hat, läfst sich durch Zusatz der doppelten Menge reinen

(1) Bull. soc. chim. [2] 39, 14. — (2) JB. f. 1882, 271. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 328. — (4) Compt. rend. 96, 1499. — (5) Vgl. Lemoine, JB. f. 1864, 182. — (6) Ann. chim. phys. [2] 72, 435; J. pr. Chem. [1] 21, 243.

Sandes die Reaction mäfsigen und die Explosionsgefahr beseitigen. In einer tubulirten Retorte, durch welche ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wird, werden 31 g Phosphor und 24 g grobgepulverten Schwefels auf dem Wasserbade geschmolzen und durch öfteres Umschütteln gut gemischt, bis keine Theilchen ungeschmolzenen Schwefels mehr vorhanden sind. Man bringt dann durch den Tubulus 110 g feinen Sandes, aus dem man vorher durch Kohlensäure alle Luft verdrängt hat, hinzu, schüttelt gut durch und erhitzt dann auf freiem Feuer im Kohlensäurestrom, wobei die Verbindung eintritt und sich langsam gegen das Innere fortpflanzt. War die Mischung weniger innig, so ist die Reaction lebhafter und es tritt eine ziemlich starke Feuererscheinung ein. Behandelt man den Sand nicht vorher mit Kohlensäure, so fängt die Mischung häufig Feuer. Ist die Menge des Sandes zu grofs, so ist die Verbindung eine zu langsame und ein Theil des Phosphors destillirt unverändert über. Die Trennung der Verbindung vom Sand geschieht durch Destillation. Das *Phosphorsesquisulfid* siedet sehr regelmäfsig gegen 380°; es ist ein gelber krystallinischer Körper, welcher beim Erwärmen zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit schmilzt, die sich bei stärkerem Erhitzen etwas röthlich färbt. Es verändert sich nicht merkbar an der Luft, entzündet sich gegen 100° und verbrennt langsam zu Phosphorsäure und schwefliger Säure. Salpetersäure und Königswasser greifen es auch beim Erwärmen regelmäfsig, nicht stürmisch an; feuchtes Chlor bildet Schwefelsäure und Phosphorsäure. Seine Dichte im festen Zustand ist 2,00 bei 11°; im reinen Zustand schmilzt es bei 167°; die mit Schwefelkohlenstoff behandelte Verbindungschmilzt niedriger, weil sie eine Spur davon zurückhält. Seine *Dampfdichte*, nach der Methode von V. Meyer im Stickstoffgas ermittelt, ist 7,90, berechnet 7,62. Seine *Bildungswärme* $P_4 + S_3 = 36,8$ cal. Da die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in rothen Phosphor von einer gröfseren Wärmeentwicklung begleitet ist, so wird sich diese Verbindung aus dem letzteren nicht bilden können. Die Temperatur, bei welcher sich Schwefel und rother Phosphor mit einander ver-

binden, liegt auch thatsächlich bei 180°. Das Umwandlungsbestreben des rothen Phosphors in gewöhnlichen mufs daher bei dieser Temperatur schon ziemlich beträchtlich sein, damit sich diese Verbindung bilden kann.

In einer zweiten Abhandlung (1) zeigte Er, dafs die von Berzelius und Dupré erhaltenen flüssigen *Subsulfüre des Phosphors* P_2S und P_4S nicht existiren. Schmilzt man Phosphor und Schwefel in den für die Formel verlangten Verhältnissen selbst bei 100° zusammen, so erhält man keine Verbindung, sondern nur eine Lösung des Schwefels im Phosphor; die Gegenwart des Schwefels erniedrigt den Schmelzpunkt des Phosphors, ähnlich wie ein Salz den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt. Im Kohlensäurestrom läfst sich bei 100° Phosphor abdestilliren. Erhöht man die Temperatur auf 130°, so findet die Verbindung unter heftiger Wärmeentwicklung und Feuererscheinung statt. Die Gegenwart des überschüssigen Phosphors, welcher augenscheinlich unverbunden bleibt, hat hier dieselbe Wirkung wie der Sand bei den früheren Versuchen. Als Er versuchte den überschüssigen Phosphor durch Destillation zu trennen, so färbte sich die Substanz roth und es fanden plötzlich zwei auf einander folgende Explosionen statt, wodurch Substanz aus der Retorte geschleudert und der gröfste Theil in einen festen *rothen Körper* verwandelt wurde. Durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff läfst sich der gewöhnliche Phosphor sowie, wenn auch weniger rasch, das Sesquisulfid entfernen, und bei der Destillation im Kohlensäurestrom, welche erst bei einer Temperatur, bei welcher Glas erweicht, beginnt, erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht erstarrt. Dieselbe rothe Substanz kann man ohne Explosion erhalten, wenn man Phosphorsesquisulfid mit gewöhnlichem Phosphor erhitzt. Die Analyse dieses Körpers zeigt, dafs er nur eine geringe Menge Schwefel (nach wiederholtem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff 1 Atom Schwefel auf 12 bis 36 Atome Phosphor) enthält. Er besitzt eine schön zinnoberrothe Farbe, die beim Erhitzen dunkler wird und bei

(1) Compt. rend. **96**, 1628.

der Destillation schwierig ein sogenanntes Subsulfür bildet. Er ist keine chemische Verbindung, sondern besteht aus *rothem Phosphor*, welcher mehr oder weniger Phosphorsesquisulfid zuzurückhält. Dieses letztere wandelt den Phosphor in seine rothe Modification um, gerade so, wie es bekanntlich durch Phosphorjodid geschieht. Eine sonderbare Thatsache bleibt noch zu erklären, nämlich der flüssige Zustand der Mischung des gewöhnlichen Phosphors mit wenig *Phosphorsesquisulfid*. Es ist nicht nöthig, daſs man den Phosphor mit etwas Sesquisulfid zusammenschmilzt, sondern es genügt auf eine Phosphorstange etwas Sesquisulfid fallen zu lassen, um das Eintreten des Schmelzens, von der Berührungsstelle ausgehend, beobachten zu können; 1 g Phosphorsesquisulfid kann auf diese Weise 5 bis 7 g Phosphor zum Schmelzen bringen. Diese Wirkung des Phosphors auf das Sesquisulfid erklärt auch den von Lemoine zu niedrig gefundenen Schmelzpunkt des letzteren. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daſs das phosphorreichste Sulfid das Phosphorsesquisulfid ist, und daſs nicht nur nicht die beiden Subsulfüre P_4S und P_2S in zwei isomeren Zuständen, dem gewöhnlichen und dem rothen Phosphor vergleichbar, existiren, sondern daſs die sogenannten flüssigen Modificationen Lösungen des Sesquisulfids in gewöhnlichem Phosphor, die sogenannten festen Modificationen Gemenge des Sesquisulfids mit rothem Phosphor sind. Der Phosphor muſs als ein Lösungsmittel des Schwefels und Phosphorsesquisulfids angesehen werden; ferner verwandelt sich der gewöhnliche Phosphor, wenn er bei Gegenwart von etwas Phosphorsesquisulfid erhitzt wird, auſserordentlich rasch in rothen um.

G. Lemoine (1) bemerkt zu diesen Untersuchungen von Isambert, daſs Er die meisten der darin enthaltenen Resultate schon im Jahre 1864 (2) sowie in Seiner Doctordissertation (3) veröffentlicht habe. Im Gegensatz zu Diesem glaubt Er aber in den *Subsulfüren* des *Phosphors* wirkliche chemische

(1) Compt. rend. **96**, 1630. — (2) JB. f. 1864, 182. — (3) Thèses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris (15. Juin 1865).

Verbindungen, in den flüssigen Sulfiden den Phosphor in seiner gewöhnlichen, in den festen Sulfiden P_4S_3, P_2S_3, P_2S_5 dagegen denselben in der unlöslichen Modification, annehmen zu müssen.

Isambert (1) giebt in einer Erwiderung die Prioritätsansprüche Lemoine's zu und theilt zugleich neue Versuche mit, welche die Existenz flüssiger Subsulfüre des Phosphors widerlegen. Er hebt hervor, daſs Lemoine den wesentlichen Unterschied, welcher zwischen dem Subsulfür, welches durch Mischen von Schwefel und Phosphor unter 100° und demjenigen, das durch Erhitzen über 130° entstanden sei, nicht berücksichtigt habe. Das letztere ist wenig gefährlich, während das erstere zu Explosionen Veranlassung geben kann. In dem ersteren ist eben die chemische Reaction noch nicht eingetreten. Unterwirft man das sogenannte flüssige Subsulfür oder noch schwefelreichere Gemenge im Vacuum der Destillation bei 100°, so destillirt der Phosphor allein über und es bleibt nur Schwefel im Rückstand. Nimmt man eine Mischung von Phosphor und Sesquisulfid, so destillirt gleichfalls der Phosphor mit etwas Sesquisulfid über und im Rückstand bleibt das reine letztere. Auch einen Einwand von Lemoine, daſs, nach den heftigen Explosionen zu urtheilen, die Bildungswärme des Sesquisulfids viel gröſser als angegeben sein müſste, sucht Er zu widerlegen. Er berechnet, daſs bei der angenommenen Wärmeentwicklung die Mischung plötzlich auf 965° erhitzt wird, was bei Körpern, deren Vedampfungswärme nicht sehr beträchtlich ist, eine bedeutende Wirkung hervorbringen muſs.

Auch H. Schulze (2) weist darauf hin, daſs die Beobachtungen von Isambert (3) durchaus im Einklang mit Seinen (4) vor drei Jahren gemachten Untersuchungen über die *Subsulfüre des Phosphors* stehen. Er rekapitulirt noch einmal kurz die Gründe, welche für die Auffassung, daſs die gemäſs den Formeln P_4S und P_2S bereiteten flüssigen Subsulfüre nur Gemische des

(1) Compt. rend. 96, 1771. — (2) Ber. 1883, 2066. — (3) Dieser JB. S. 325 ff. — (4) JB. f. 1880, 271.

Phosphors mit Schwefel sind, sprechen und wendet sich gegen die von Lemoine (1) auf's Neue vertretene Ansicht, dafs in denselben die weifse Modification des Phosphors, in den schwefelreicheren dagegen der rothe Phosphor anzunehmen sei.

R. Engel (2) machte Angaben über die *allotropischen Modificationen des Arsens.* Die schon von Berzelius beobachtete Thatsache, dafs bei der Sublimation des Arsens an dem heifsesten Theile des Apparats krystallisirtes Arsen, an den etwas entfernteren Theilen ein schwarzes amorphes, und an dem kältesten Theil ein graues Pulver sich absetzt, wird gewöhnlich einer Verschiedenheit des Cohäsionszustandes des Arsens zugeschrieben. Nur Bettendorf (3), welcher für das amorphe schwarze oder graue Arsen das spec. Gewicht 4,7, für das krystallisirte Arsen dagegen das spec. Gewicht 5,7 bestimmte, nahm verschiedene allotropische Modificationen an. Nach den Untersuchungen von Engel existiren in der That zwei allotropische Modificationen des Arsens; die eine bildet sich immer, wenn das Arsen auf nassem oder trockenem Wege unterhalb 360° isolirt wird; sie ist amorph dunkelgrau, braun oder schwarz, unveränderlich an feuchter Luft; ihr spec. Gewicht liegt zwischen 4,6 und 4,7. Auf 360° erhitzt, bildet sich die andere krystallisirte Modification von einem spec. Gewicht von 5,7. Je nach dem Zustande seiner Vertheilung wird das Arsen mehr oder weniger leicht von Salpetersäure angegriffen. — In einer zweiten Mittheilung zeigte Er (4), dafs diese beiden Modificationen des Arsens in verschiedenem Grade flüchtig sind. Die Angabe der Lehrbücher, dafs das Arsen gegen 180° sublimire, ist unrichtig. Das krystallisirte Arsen sublimirt im Vacuum oder in einem indifferenten Gasstrom selbst bei 360° noch nicht; das amorphe läfst sich im Vacuum gegen 260° und in einem Gasstrom gegen 280 bis 310° verflüchtigen. Die Sublimation ist eine sehr rasche, aber sie hört nach einigen Stunden auf, wenn der

(1) Dieser JB. S. 328. — (2) Compt. rend. 66, 497. — (3) JB. f. 1867, 252; vgl. auch Hittorf, JB. f. 1865, 180. — (4) Compt. rend. 66, 1314.

rückständige Theil des Arsens in die krystallisirte Modification übergegangen ist. Diefs zeigt, dafs die Umwandlung des amorphen in das krystallisirte Arsen schon unter 360° vor sich gehen kann. Durch diese verschiedene Flüchtigkeit der Arsenmodificationen ist auch die Analogie mit den Phosphormodificationen hergestellt. Das amorphe Arsen entspricht dem gelben Phosphor, das krystallisirte Arsen dem *rothen Phosphor*. Der letztere bildet in der That Krystalle, welche den Arsenkrystallen isomorph sind, er ist specifisch schwerer und weniger flüchtig als der gelbe Phosphor.

Nach E. Mulder (1) wird *arsenige Säure* in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Platinmohr durch Sauerstoff zu Arsensäure oxydirt, was man zu einer directen Bestimmung der Bildungswärme der *Arsensäure* (As_2O_3Aq, O_2) benutzen kann.

E. Noack (2) empfiehlt als neue Methode zur Darstellung von *Kohlenoxyd*, Kohlensäure über erhitzten Zinkstaub zu leiten. Am vollkommensten fand die Reduction statt, als die unter dem Verbrennungsrohr befindliche Thonrinne grade bis zum Glühen gebracht wurde und der Kohlensäurestrom eine Stärke von 400 Blasen in der Minute aus einem 4 mm weiten Einleitungsrohr besafs.

H. Jahn (3) bemerkt dazu, dafs E. Ludwig diese Reaction schon vor mehreren Jahren beobachtet habe und dafs Er (4) selbst gelegentlich Seiner Untersuchung über die Zersetzung der Alkohole durch Zinkstaub auf die Möglichkeit einer Ueberführung der *Kohlensäure* in Kohlenoxyd hingewiesen habe.

L. P. Kinnicut (5) hat diese Methode in der Weise modificirt, dafs Er Carbonate, z. B. Magnesit mit dem doppelten Gewicht Zinkstaub mengt und diese Mischung in einer kupfernen Retorte erhitzt. Das zuerst auftretende Gas ist reines *Kohlenoxyd*, später kommt ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, und wenn die Ingredienzien nicht ganz trocken waren, auch Wasserstoff hinzu.

(1) Rec. Trav. chim. 2, 44. — (2) Ber. 1883, 75. — (3) Ber. 1883, 308. — (4) JB. f. 1880, 390. — (5) Am. Chem. J. 5, 43.

L. Maquenne (1) hat die bei Rothglühhitze sich vollziehende theilweise *Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser in Kohlensäure und Wasserstoff* auch bei niederer Temperatur durch den Einfluſs elektrischer Entladungen oder des Platinschwamms herbeigeführt. Im ersteren Fall ist die Umwandlung keine ganz vollständige in Folge der Dissociation der Kohlensäure. Bei Anwendung von Platinschwamm läſst sich jedoch nach 25 bis 30 Stunden eine vollständige Ueberführung in Kohlensäure und Wasserstoff constatiren.

Berthelot (2) theilte einige für die Theorie des *Schieſspulvers* wichtige Beobachtungen über die Reactionen zwischen *Schwefel* und *Kohlenstoff* sowie deren *Oxyde* und *Salze* mit. Die *schweflige Säure* wird nach den Beobachtungen von Buff und Hofmann (3) durch eine Reihe elektrischer Funken in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid zerlegt. Operirt man in einer zugeschmolzenen Röhre ohne Quecksilber mit Platinelektroden, so dauert es mehrere Stunden, bis die Hälfte des Gases zersetzt ist, und bei einem gewissen Punkte hält die Zersetzung, wie schon Deville (4) beobachtete, an. Es bildet sich kein freier Sauerstoff, ein Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Platin, während der gröſsere Theil mit dem Schwefelsäureanhydrid eine eigenthümliche klebrige Verbindung bildet, welche überdieſs noch eine gewisse Menge Schwefeldioxyd absorbirt und welche als das wahre Zwischenproduct der Reaction betrachtet werden kann; da sie in umgekehrtem Sinne zersetzbar ist, so begrenzt sie die Reaction. Das *Kohlenoxyd* zersetzt sich durch den elektrischen Funken oder auch bei Weiſsglühhitze (Deville) (5) zum Theil in Kohlenstoff und Kohlensäure, aber diese Reaction bleibt immer nur auf einige Tausendstel beschränkt. Er hat gefunden, daſs sie schon bei lebhafter Rothgluth, ja selbst bei der Erweichungstemperatur des Glases beginnt. Der Kohlenstoff setzt sich an der Stelle ab, wo das

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 308. — (2) Compt. rend. **96**, 298; Bull. soc. chim. [2] **40**, 362; Ann. chim. phys. [5] **30**, 547. — (3) JB. f. 1860, 26. — (4) JB. f. 1865, 59. — (5) JB. f. 1864, 128.

Porcellanrohr aus dem Ofen herausragt, so dafs man nicht nöthig hat den Kunstgriff der „kalten und warmen Röhre“ anzuwenden. Noch besser zeigt sich diese Zersetzung wenn man Bimssteinstücke in diese Region der Röhre bringt. Eine Spur von Kohlensäure läfst sich gleichzeitig in dem austretenden Gase nachweisen. Obgleich schwach und kaum merkbar, ist diese Reaction doch von grofser Wichtigkeit, da sie, ebenso wie die Dissociation der Kohlensäure, einen Einflufs bei der Reduction der Metalloxyde sowie bei einer Menge anderer pyrogener Processe ausüben wird. — *Schweflige Säure und Kohlenstoff.* Gewöhnliche mit Chlorgas geglühte und in einem Stickstoffstrom erkaltete Holzkohle giebt bei Rothgluth mit schwefliger Säure zusammengebracht ein Gasgemenge, bestehend aus Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff nebst einer kleinen Menge freien Schwefels. Nimmt man an, dafs dieser sich nach der Gleichung: $SO_2 + 2\,C = 2\,CO + S$ bilde, so erklären sich die andern Producte, als durch Vereinigung des Schwefels mit Kohlenstoff und Kohlenoxyd entstanden, aufs einfachste. Bei diesen Versuchen bedeckt sich die Kohle in der Röhre mit einer Art Rufs und erleidet eine bemerkenswerthe Disaggregation, indem sie sich in kleine Theile nach drei zu einander rechtwinkligen Ebenen spaltet, was wohl auf die *Dissociation* des *Schwefelkohlenstoffs* zurückgeführt werden darf. — *Kohlensäure und Schwefel.* Leitet man durch siedenden Schwefel einen ganz trockenen Kohlensäurestrom, so läfst sich keine Einwirkung wahrnehmen. Leitet man dagegen durch eine rothglühende Porcellanröhre einen mit Schwefeldampf gemischten Kohlensäurestrom, so findet eine geringe aber deutlich nachweisbare Einwirkung statt. Die austretende Kohlensäure enthält ca. 2,5 Vol.-Proc. eines Gases, das aus 1 Vol. COS, 1 Vol. CO und 0,5 Vol. SO_2 besteht. Die kleinen Mengen scheinen aber nicht durch die Kohlensäure, sondern durch die vorhergehende Dissociation derselben in Kohlenoxyd und Sauerstoff gebildet worden zu sein. — *Kohlensäure und schweflige Säure.* Werden gleiche Volumina dieser beiden Gase während $2^1/_2$ Stunden der Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt, so tritt eine Contraction von 19 Proc. ein;

das rückständige Gas besteht noch aus 31 Vol. SO_2, 30 Vol. CO_2 und 20 Vol. CO. Jedes Gas zersetzt sich auf eigene Rechnung, der durch Dissociation der Kohlensäure frei werdende Sauerstoff verbindet sich mit der schwefligen Säure zu Schwefelsäureanhydrid. — *Schweflige Säure und Kohlenoxyd.* Leitet man ein Gemenge gleicher Volumina der beiden Gase durch eine rothglühende Porcellanröhre, so erhält man ein Gas, das mitten im Versuch aufgefangen aus 47 Vol. SO_2, 9 Vol. CO_2, 44 Vol. CO, gegen Ende aus 37 Vol. SO_2, 20 Vol. CO_2, 43 Vol. CO besteht. Gleichzeitig bildet sich Schwefel, dagegen läfst sich weder Kohlenstoffoxysulfid noch Schwefelkohlenstoff nachweisen. Das Kohlenoxyd hat daher die schweflige Säure reducirt, aber die Reduction ist unvollständig. Setzt man 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. schweflige Säure in einer mit Platinelektroden versehenen und zugeschmolzenen Röhre einer Reihe von elektrischen Funken aus, so erhält man folgende Resultate :

	nach $^1/_2$ Stunde	nach 2 Stunden
Contraction	14 Vol.	28 Vol.
SO_2	20 „	6 „
CO_2	18 „	9 „
CO	48 „	57 „

Man beobachtet auch die Reduction der schwefligen Säure durch Kohlenoxyd, aber merkwürdigerweise wird eine beträchtliche Menge des ersteren Gases für sich zerstört ohne seinen Sauerstoff an das Kohlenoxyd abzugeben, indem wieder die Verbindung des Schwefelsäureanhydrids mit Schwefel und schwefliger Säure entstanden ist. Ein dritter Versuch, bei welchem stärkere Funken vier Stunden lang einwirkten, führte zum vollständigen Verschwinden der schwefligen Säure. Es hinterblieb ein Gasgemenge von 24 Vol. CO_2, 75 Vol. CO und 1 Vol. O_2. — Da alle alkalischen Sauerstoffsalze des Schwefels in Sulfid und Sulfat bei der Rothglühhitze übergeführt werden, so hat Er hauptsächlich diese zwei Salze sowie das Kaliumcarbonat in den Kreis Seiner Untersuchungen gezogen. — *Kaliumsulfat und Kohlensäure.* Bei Rothgluth findet keine Einwirkung statt, bei höherer

Temperatur wird man jedoch der von Boussingault (1) beobachteten Dissociation der Sulfate Rechnung tragen müssen. — *Kaliumsulfat und Kohlenoxyd.* Bei Rothgluth wird das Sulfat in Sulfid oder vielmehr ein Polysulfid umgewandelt, welches einige Rufsflocken einschliefst. *Schweflige Säure und Kaliumsulfat* wirken bei Rothgluth nicht auf einander ein. *Kaliumsulfat und Schwefel,* welche bei der Siedetemperatur des Schwefels keine Wirkung auf einander ausüben, geben in der rothglühenden Porcellanröhre Polysulfid und schweflige Säure. Diese Umwandlung ist jedoch niemals vollständig. Die Einwirkung des *Schwefelkohlenstoffs* auf *Kaliumsulfat*, sowie die des *Schwefels* auf *Kaliumcarbonat* ist bekannt. *Kohle* und *kohlens. Kalium* geben bekanntlich Kohlenoxyd und Kalium, jedoch nicht ohne Zwischenproducte. *Kaliumcarbonat* und *schweflige Säure* geben bei Rothgluth Sulfat mit etwas Sulfid, wenn das Schwefeldioxyd rasch eingeleitet wird; mehr Sulfid, wenn der Strom langsam ist. *Kaliumsulfit* und *Kohlensäure* geben Sulfat, Polysulfid und ein wenig Carbonat. Das *Disulfit* liefert dieselben Producte. Für sich allein erhitzt giebt es schweflige Säure ab und bildet Sulfat, in einem indifferenten Luftstrom dagegen neutrales Sulfit. Erhitzt man *Kaliumpolysulfid im Kohlensäurestrom,* so sublimirt Schwefel und das entwickelte Gas enthält ungefähr 3 Proc. eines Gemenges von Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd und Oxysulfid. Es ist diefs dieselbe Reaction, wie die des Schwefels auf Kohlensäure, und erklärt sich durch die Dissociation der letzteren. Aus diesen Resultaten ergeben sich mehrere Consequenzen bezüglich der Reactionsproducte bei der Explosion des *Schiefspulvers.* Wenn z. B. Kaliumcarbonat in gröfserer Menge neben Schwefel auftritt, der von der Dissociation des Polysulfids herrührt, so können diese beiden Substanzen nicht am gleichen Punkt der verbrennenden Substanz entstanden sein. Derselbe Schwefel hätte auch das Kaliumsulfat angreifen müssen. Das Kohlenoxyd würde gleichfalls das Sulfat zerstören, wenn es sich am gleichen Orte bilden oder einige Zeit in Berührung mit dem geschmolzenen Salze

(1) JB. f. 1867, 151.

bleiben würde. Man sieht, wie der mehr oder weniger homogene Charakter der Anfangsmischung, die mehr oder wenig lange Dauer der Verbrennung, die variable Geschwindigkeit des Erkaltens die Natur der zuletzt entstehenden Producte innerhalb sehr weiter Grenzen verändern können.

G. Gore (1) hat die Einwirkung verschiedener *reducirend wirkender Gase auf Metalllösungen* untersucht. Ein Gemenge von *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure* reducirt rasch eine Lösung von *Palladiumdichlorid*. *Platinchlorid* wurde langsam zersetzt und gab erst nach drei bis vier Tagen einen geringen gelben Niederschlag. *Iridiumkaliumchlorid* wurde vollständig, aber erst nach langer Zeit reducirt. Lösungen von Silber-Quecksilber, Blei-, Eisenoxydsalzen, übermangans. Kali, Chromsäure, die grüne Lösung von Vanadium zeigten keine Anzeichen der Reduction. Läfst man dasselbe Gasgemisch durch ein Bleigefäfs gehen, in welchem sich Kalkmilch befindet, so überzieht sich das *Blei* mit einem Anflug von rothem Bleioxyd. Läfst man *Kohlenoxyd* zwei Tage lang durch eine *Cyankalium*lösung, in welcher ein Magnesiumstreifen halb eingetaucht ist, hindurchgehen, so bekleidet sich das Metall in der Flüssigkeit mit einem schwarzen Ueberzug. *Leuchtgas* liefs Er in Berührung mit verdünnten Lösungen folgender Metalle : *Palladiumchlorür* wurde in wenigen Tagen vollständig, *Goldchlorid* langsamer reducirt, *Platinchlorid* war nach zehn Wochen nur wenig verändert. Bei *Silbernitrat* hatte sich nach 14 Tagen ein deutlicher Niederschlag des Metalls an den Gefäfswänden abgesetzt. Die *acetylenhaltigen* Verbrennungsproducte einer zurückgeschlagenen Bunsen'schen Flamme zersetzten rasch *Palladiumchlorid*, weniger rasch Goldchlorid, fast nicht Platinchlorid, gar nicht Iridiumchlorid. *Amylen* reducirte Palladiumchlorid : nach zwei Tagen war ein reichlicher Niederschlag abgeschieden. Aehnlich wirkten amerikanisches *Petroleum*, *Benzin*, langsamer *Toluol*, *Xylol*, *Petroleumäther* und *Mesitylen*. Goldchlorid wurde rasch zersetzt durch *Carbolsäure*, langsamer durch Steinöl, Benzol, sehr langsam durch

(1) Chem. News 48, 295.

Toluol, Xylol und Mesitylen; die festen Kohlenwasserstoffe waren ohne Wirkung. Platinchlorid wurde zersetzt durch Benzol, Petroleum und ähnlichen Oelen. Iridiumkaliumchlorid wurde durch Benzol, aber nicht durch Amylen zersetzt. Auch Quecksilberchlorid, Tellurchlorid, Antimonchlorid werden durch flüssige Kohlenwasserstoffe theilweise reducirt. — Er knüpft daran die Frage, ob nicht die Reduction mancher Metalle im Innern der Erde in vielen Fällen durch die Einwirkung flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe erklärt werden könne.

S. P. Cowardins (1) hat vergeblich versucht, *Kohlenoxyjodid* COJ_2 darzustellen. Weder beim Zusammentreffen von *Kohlenoxyd* mit *Jod* im Sonnenlicht, noch beim Erhitzen desselben mit Jod, oder Arsenpentajodid, oder Bleijodid, noch durch Einwirkung von *Kohlenoxychlorid* auf *Jodkalium* konnte diese Verbindung erhalten werden.

Nach L. H. Friedburg (2) ist nur der mittelst Salpetersäure gereinigte *Schwefelkohlenstoff* chemisch rein. Sein spec. Gewicht ist 1,266 bei 15,2°, sein Siedepunkt 47,4° (bei 760 mm Bar.). Behandelt man den rohen Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure, so läfst sich stets in dem Verdampfungsrückstand Mononitrobenzol nachweisen, woraus hervorzugehen scheint, dafs unter den durch die Einwirkung des Schwefels auf Kohle bei Rothgluth entstehenden Producten auch *Benzol* enthalten ist.

F. P. Venable (3) machte einige Angaben über das *Hydrat des Schwefelkohlenstoffs*. Er beschrieb zunächst einen *Vorlesungsversuch*, um die Bildung von Eis durch die Verdunstungskälte des Schwefelkohlenstoffs in einfacher und sicherer Weise zu zeigen, dann Versuche, welche die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs im Daniell'schen Hygrometer darthun. Die Angabe von Ballo (4), dafs die beim Daraufblasen von Luft auf Schwefelkohlenstoff entstehende blumenkohlartige Masse ein Hydrat und nicht blofs gefrorener Schwefelkohlenstoff ist, konnte

(1) Chem. News 48, 97. — (2) Chem. News 47, 52 (Ausz.). — (3) Am. Chem. J. 5, 15. — (4) JB. f. 1871, 260.

Er vollkommen bestätigen, indem bei Abhaltung jeder Feuchtigkeit und Anwendung vollkommen trockener Luft keine Spur solcher festen Ausscheidungen beobachtet werden konnten. Zur Darstellung dieses Hydrats wurden verschiedene Versuche angestellt. Zuerst wurde Schwefelkohlenstoff mit 25 Proc. Wasser gemischt und in einer Proberöhre einer Temperatur von — 25° ausgesetzt. Die Flüssigkeit wurde milchig und trübe und gefror zu einer undurchsichtigen festen Masse, während reines Wasser in derselben Kältemischung auch nach dem Gefrieren durchsichtig blieb. Bei einem zweiten Versuch wurde die Flüssigkeit während des Gefrierens umgerührt, so dafs nur an den Wänden die gefrorene Masse sich ansetzen konnte; das nicht Erstarrte wurde ausgegossen, die Röhre verkorkt und ihr Inhalt geschmolzen, wobei eine deutliche Schicht von Schwefelkohlenstoff unter dem Wasser bemerkt werden konnte. Bringt man eine Mischung von 90 procentigem Alkohol und Schwefelkohlenstoff in eine Kältemischung, so wird der Schwefelkohlenstoff trübe, während zarte Wolken sich in dem Alkohol bilden, welche oberhalb — 10° oder — 9° wieder verschwinden. Eine Mischung von wasserhaltigem Aether mit Schwefelkohlenstoff verhält sich ähnlich, doch lassen sich hier die beiden Schichten nicht so deutlich unterscheiden. Die Angabe von Wartha (1) über die Bildungs- oder Zersetzungstemperatur (— 12°) bedarf noch einiger Ergänzungen. Wenn die Verdampfung und Bildung des Hydrats in einem flachen Uhrglas vorgenommen wurde, sank die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter — 6°; als das Thermometer nur die Oberfläche der Flüssigkeit berührte und die Verdampfung beim Daraufblasen begann, bedeckte sich die Kugel bald mit den festen Ausscheidungen und das Quecksilber sank rasch auf ungefähr — 9°, sodann nur noch sehr langsam. Anscheinend wurde mehr Schwefelkohlenstoff hinaufgezogen als zur Bildung des festen Körpers nöthig war, wodurch die Temperatur auf ihrem Stand erhalten wurde. Wenn das Thermometer ganz aus der Flüssigkeit herausgezogen wurde, sank

(1) JB. f. 1870, 292.

dasselbe rasch bis zu einem constanten Punkt. Wenn auf das Thermometer geblasen wurde, während das Quecksilber noch sank, so konnte ein weiteres Zurückgehen der Temperatur beobachtet werden. War jedoch dieser Punkt erreicht und das Quecksilber war wieder im Steigen, so hatte ein Daraufblasen rasches Schmelzen des Hydrats und Steigen der Temperatur zur Folge. Die niedrigste Temperatur, die bei diesen Versuchen erreicht werden konnte, betrug — 19,5°. Dieselbe scheint abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu sein. Bei vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigter Luft konnte keine Hydratbildung beobachtet werden. Die niedrigsten Temperaturen wurden erreicht bei einem Feuchtigkeitsgrade von 70 bis 80 Proc., die bei einer großen Zahl von Versuchen beobachteten Temperaturen schwankten zwischen — 14° bis — 17°, eine constante Temperatur von — 12° konnte in keinem Fall beobachtet werden.

J. Tyndall (1) machte auf eine bis jetzt noch nicht beobachtete *Aehnlichkeit zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff* aufmerksam. Gerade wie die Kohlensäure die Strahlen, die von der Flamme des Kohlenoxyds beim Verbrennen zu Kohlensäure ausgesandt werden, in hohem Grade absorbirt, ebenso werden dieselben auch von dem sonst sehr diathermanen Schwefelkohlenstoff absorbirt. Während eine Schicht Schwefelkohlenstoff von den Strahlen des Wasserstoffs 90 Proc. hindurchläßt und nur 10 Proc. absorbirt, werden von derselben Schicht Schwefelkohlenstoff von den Strahlen der Kohlensäure nur 25 Proc. hindurchgelassen und 75 Proc. absorbirt.

A. Joly (2) machte Angaben über das *krystallisirte Bor*. Bei der Reduction der Borsäure durch Aluminium erhält man nach früheren Versuchen bekanntlich (3) gelbe oder braune Krystalle, welche Kohlenstoff und Aluminium enthalten und nach Hampe (4) eine wohl definirte Verbindung eines Aluminium-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **35**, 129; Chem. News **47**, 169. — (2) Compt. rend. **97**, 456. — (3) St. Claire Deville und Wöhler, JB. f. 1856, 277. — (4) JB. f. 1876, 212.

borids mit Borkohlenstoff $C_2B_{12}.3\,AlB_{12}$ darstellen, und schwarze glänzende Krystalle, welche nach Deville und Wöhler (1) nur Kohlenstoff als Beimengung enthalten, nach Hampe (2) dagegen als kohlenstofffrei zu betrachten sind und in ihrer Zusammensetzung einem Aluminiumborid AlB_{12} entsprechen. Dieser Wiederspruch in den beiderseitigen Angaben erklärt sich dadurch, daſs nach dem äuſseren Aussehen zwei ganz verschiedene Substanzen mit einander verwechselt worden sind. Bei sehr hoher Temperatur und Gegenwart von Kohlenstoff, Bedingungen unter welchen Deville und Wöhler operirten, entstehen nur in kleiner Menge diese groſsen tafelförmigen schwarzen Krystalle des Aluminiumborids, aber den gelben Krystallen sind viel kleinere schwarze Krystalle beigemengt, die man übrigens fast ausschlieſslich erhalten kann, wenn man nur wenig Material anwendet und die Dauer des Erhitzens sehr lange ausdehnt. Diese Substanz ist von Deville und Wöhler wahrscheinlich analysirt worden, während Hampe bei einer viel niedrigeren Temperatur als derjenigen, bei welcher diese Krystalle entstehen, operirte. Die groſsen schwarzen Krystalle des Aluminiumborids, wie die gelben quadratischen Octaëder, lösen sich ohne Rückstand in kochender Salpetersäure; behandelt man dagegen das bei der höchsten Temperatur erhaltene Bor mit diesem Lösungsmittel, so bleiben schwarze metallisch glänzende sehr harte Kryställchen zurück, welche in einem Chlorstrom erhitzt einen Rückstand von fein vertheilter Kohle hinterlassen, während nur eine kleine Menge von Aluminium- und Eisenchlorid entsteht. Krystalle dieser Art von einem spec. Gewicht 2,542 bei 17° enthalten 15,7 Proc. Kohlenstoff, was einem Kohlenstoffborid CB_6 entspricht. Unter den Reductionsproducten der Borsäure durch Aluminium finden sich daher folgende Körper : 1) das Aluminiumdiborid AlB_2 untersucht von Deville und Wöhler, 2) das Aluminiumdodekaborid AlB_{12} von Hampe, 3) gelbe quadratische diamantglänzende Krystalle,

(1) JB. f. 1856, 277. — (2) JB. f. 1876, 212.

Kohlenstoff und Aluminium enthaltend, 4) ein Kohlenstoffbor oder vielleicht mehrere kohlenstoffhaltige Producte, welche durch die Einwirkung des Kohlenstoffs auf die vorhergehenden Verbindungen bei sehr hoher Temperatur entstanden sind.

A. Ditte (1) beschreibt ein Verfahren, um *krystallisirte Borate* auf nassem Wege darzustellen. Der weifse Niederschlag, welchen reiner Borax in einer Lösung von *Calciumnitrat* hervorbringt, entspricht summarisch gewaschen und getrocknet sehr nahe der Formel $2 B_2O_3$, CaO. Suspendirt man ihn in Wasser, so löst er sich theilweise auf und man erhält eine klare schwach alkalische Lösung, welche im Liter ungefähr 2,10 g neutrales Calciumborat $B_2O_3 . CaO$ und 1,60 g Borsäure enthält. Giefst man diese klare Lösung ab und ersetzt sie durch eine neue Menge Wasser, so verändert sich die Zusammensetzung der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit nicht und diefs kann man häufig wiederholen, ohne dafs eine Aenderung in dem Gehalt der Lösung an Borsäure und Calciumborat eintritt. Nach einer gewissen Anzahl von Waschungen ist diefs jedoch nicht mehr der Fall; die freie Borsäure beginnt sich zu vermindern und verschwindet schliefslich ganz aus der Lösung. Damit hat aber auch der übrig bleibende Niederschlag gänzlich seine Zusammensetzung geändert; er besteht jetzt gleichfalls nur aus neutralem Borat $B_2O_3 . CaO$. Das Diborat $2 B_2O_3 . CaO$ wird daher schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt, welches ihm Borsäure entzieht, bis es davon eine gewisse Menge enthält, und diefs geht so lange fort, entsprechend den Dissociationsgesetzen für Lösungen, als noch saures Borat vorhanden ist. Versetzt man dagegen eine bei 40° gesättigte Lösung von Borsäure mit Kalkmilch und verdampft das klare Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur, so bilden sich längs der Gefäfswände und Bodens schöne durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $4 B_2O_3 . CaO . 12 H_2O$. Bei einem gewissen Grade der Concentration angelangt, enthält die Mutterlauge keinen Kalk mehr, sondern nur noch Borsäure. Der Kalk hat somit unter

(1) Compt. rend. 96, 1663; Ann. chim. phys. [5] 30, 248.

den angegebenen Bedingungen nicht alle Borsäure gesättigt; es hat sich ein Tetraborat gebildet, aber da dieses bei einer gegebenen Temperatur nur in einer Lösung existiren kann, welche freie Borsäure enthält, so hat die Verbindung des Kalks mit der Borsäure aufgehört, sobald diese Grenze erreicht war. Erhitzt man die Lösung, welche bei dem langsamen Verdampfen das Tetraborat gegeben hat, so bemerkt man, dafs sie sich bei 70° trübt und einen weifsen Niederschlag abscheidet, der um so reichlicher auftritt, je mehr sich die Temperatur erhöht, und sich wieder löst, wenn man die Flüssigkeit erkalten läfst. Wenn man, nachdem man die Lösung zum Sieden erhitzt hat, den Niederschlag abtrennt, so verwandelt sich dieser im Lauf eines Monats in Krystalle, welche aus *Calciumdiborat*, $2 B_2O_3 . CaO . 3 H_2O$, bestehen. Um das neutrale Borat, welches, wie oben angegeben, aus dem Diborat durch die zersetzende Wirkung des Wassers entstehen kann, im krystallisirten Zustand zu erhalten, bringt man den weifsen Niederschlag des Diborats mit überschüssigem Kalkwasser bei etwa 10° zusammen; nach kurzer Zeit ballt es sich zusammen, vermindert sein Volumen und in einigen Stunden ist es gänzlich in sehr glänzende deutliche Krystalle verwandelt, welche der Formel $B_2O_3 . CaO . 7 H_2O$ entsprechen. Wasser löst dieselben ohne Zersetzung und giebt eine alkalische Lösung, welche ungefähr 2 g Salz bei gewöhnlicher Temperatur enthält. Das, was für die Calciumborate gilt, ist auch anwendbar für viele andere. Im Allgemeinen erhält man, wenn man ein Metalloxyd oder -carbonat mit einer bei 40° gesättigten Borsäurelösung behandelt, eine Flüssigkeit, welche ein Tetraborat enthält und dasselbe beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen abscheidet; erhitzt man diese Lösung, so zersetzt sie sich in freie Säure und ein Diborat, welches sich als Niederschlag abscheidet, der von seiner Mutterlauge getrennt, sich allmählich in Krystalle verwandelt. Das Diborat zersetzt sich weiter durch Wasser nach den allgemeinen Dissociationsgesetzen in freie Säure und neutrales Borat, das man auf diese Weise jedoch nicht krystallinisch erhält. Um dasselbe in Krystallen zu erhalten, ist ein abge-

ändertes Verfahren nöthig, nämlich die Behandlung des Diborats mit einer Lösung der Base des entsprechenden Salzes. Er hat auf diese Weise, wie mit Kalk, auch mit *Strontian*, *Baryt*, *Magnesia*, *Cadmium*, *Nickel*, *Kobalt*, *Zink*, *Kupfer* u. s. w. gut krystallisirte Salze erhalten können, welche den drei oben beschriebenen Calciumsalzen analog zusammengesetzt sind. Manche dieser Borate lösen sich in Ammoniak und geben hübsch krystallisirte Producte, z. B. $2 B_2O_3 . CaO . 4 (NH_4)_2O$, oder wie beim *Zink*, $B_2O_3 . ZnO . 4 [B_2O_3 . (NH_4)_2O] . 5 H_2O$. Eine ausführliche Beschreibung dieser Salze will Er später veröffentlichen.

Ad. Carnot und Richard (1) haben in den bei der *Entphosphorung* des *Eisens* auftretenden Schlacken ein krystallisirtes *Calciumsilicophosphat* aufgefunden. Auf der Oberfläche und besonders in den Höhlungen der schwärzlichen oder bräunlichen, stellenweise krystallinischen Schlacke bemerkt man eine grofse Zahl von Krystallen. Die einen sind feine Nadeln, wie die Zähne eines Kammes angeordnet, die andern besitzen die Form orthorhombischer Prismen mit sehr glänzenden Flächen. Wenn man sie zerbricht, so findet man im Innern blaue durchscheinende Theile, welche von Eisenoxyd wie mit einem Firnifs überzogen sind. Sie sind häufig zu 10 bis 15 mm langen Säulen aufeinander geschichtet, welche am äufsersten Ende vollkommen durchsichtige glasglänzende Krystalle von schön blauer Farbe tragen. Aehnliche blaue Krystalle sind auch in die Höhlungen der Schlacke eingebettet. Bei der Analyse gaben dieselben :

Phosphorsäure	29,65	Proc.
Kieselsäure	12,42	"
Thonerde	2,76	"
Kalk	53,20	"
Magnesia	Spuren	
Eisenoxydul	1,80	"
Manganoxyd	Spuren.	

(1) Compt. rend. 97, 316.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel : $8 P_2O_5 . 8 SiO_2 . Al_2O_3 . FeO . 36 CaO$ oder einem *Calciumsilicophosphat* mit sehr geringen Mengen Thonerde und Eisenoxydul. Ersetzt man die letzteren durch äquivalente Mengen Kalk, so gelangt man zu der einfachen Formel $P_2O_5 . SiO_2 . 5 CaO$ oder $(PO_4)_2Ca_3 . SiO_4Ca_2$. Es ist diefs das erste Beispiel einer krystallisirten *Doppelverbindung eines Phosphats mit einem Silicat.*

Le Chatelier (1) hat durch Einwirkung von Kalk auf Kieselsäure bei Gegenwart von geschmolzenem Chlorcalcium eine in mikroskopischen rectangulären Tafeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung eines *Chlorosilicats des Calciums,* $CaCl_2 . SiO_2 . 2 CaO$, besitzt. Durch Ausziehen mit absolutem Alkohol läfst sie sich von dem überschüssigen Chlorcalcium isoliren. Ihr spec. Gew. ist 2,77, ihre *Lösungswärme* in verdünnter Salzsäure (1 Aeq. im Liter) 36 cal. Ersetzt man die geglühte amorphe Kieselsäure durch Quarzstückchen, so ist die Einwirkung des Kalkes viel langsamer und es bilden sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Chlorcalciums viel gröfsere Krystalle, welche man mit einem Platinspatel wegnehmen kann. Die so erhaltenen $^1/_{10}$ mm Dicke erreichenden Krystalle, deren Flächen sich übrigens rasch trüben, gehören nach Messungen von Mallard dem orthorhombischen System an und zeigen die einfachen Formen (110), (100) und (101); $a : b : h = 1 : 0{,}726 : 0{,}287$. Aehnliche Verbindungen sind bis jetzt noch nicht bekannt; die natürlichen chlorhaltigen Silicate enthalten von Chlor viel weniger und sind viel complicirter zusammengesetzt.

Metalle.

Nach einer Mittheilung von C. Rammelsberg (2) hat Lichtenstein das der *Trona* entsprechende *Kaliumsesqui-*

(1) Compt. rend. 97, 1510. — (2) Ber. 1883, 273.

carbonat, worüber sich nur wenige und widersprechende Angaben vorfinden, durch Abdampfen gröfserer Mengen von Kaliumdicarbonatlösung erhalten. Die weder feucht werdenden noch verwitternden Krystalle haben die Zusammensetzung $2K_2CO_3 . H_2CO_3 . 3H_2O$ und gehören dem monoklinen System an; a : b : c = 2,6635 : 1 : 1,2952. Axenwinkel 75°5′. Sie sind gewöhnlich nach der Verticalzone, seltener nach der Horizontalzone prismatisch.

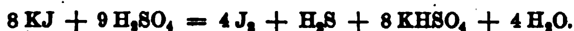
Im Anschlufs an diese Mittheilung erinnert F. A. Flückiger (1) an ein anderes schon früher von Ihm (2) beschriebenes Kaliumcarbonat, das sich als Efflorescenz in einem thönernen Kasten gebildet hatte, in welchem rohe Pottasche aufbewahrt war. Es bildete lange weifse Krystallnadeln, die vollkommen luftbeständig waren und die Zusammensetzung $CO_3K_2 . 2(CO_3HK) . 5H_2O$ besafsen. Man kann dieses Salz auch von einer *Polykohlensäure* $C_3O_8H_4$ ableiten und demselben die Formel $C_3O_8K_4 . 6H_2O$ beilegen.

H. Jackson (3) zeigte, dafs die *Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Jodkalium* in verschiedener Weise verläuft, je nachdem sie in gröfserem Ueberschufs oder in der gerade ausreichenden Quantität angewandt wird. Im ersteren Falle verläuft die Zersetzung nach der Gleichung :



$$2KJ + 3H_2SO_4 = SO_2 + J_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$$

im letzteren Falle nach :



$$8KJ + 9H_2SO_4 = 4J_2 + H_2S + 8KHSO_4 + 4H_2O.$$

Nach N. Beketow (4) läfst sich das *wasserfreie Natriumoxyd* durch Einwirkung von metallischem Natrium auf geschmolzenes Natronhydrat nicht erhalten. Zur Darstellung desselben mufs man Natrium in kupfernen Cylindern durch ein Gemisch von 1 Vol. Sauerstoff mit 4 Vol. Luft direct verbrennen. Die Cylinder müssen beständig in heller Rothglut

(1) Ber. 1883, 1143. — (2) Schweizerische Zeitschr. f. Pharm. 1856, 6. — (3) Chem. Soc. J. 43, 339. — (4) Ber. 1883, 1854; Ausz. aus J. russ. phys.-chem. Ges. 1883, [1] 277.

erhalten und schliefslich vor dem Gebläse erhitzt werden, damit kein Natriumhyperoxyd entsteht. Bei gelungenen Versuchen wird das Oxyd als dichte halbgeschmolzene rosafarbige Masse erhalten, die sich in Wasser ohne Gasausscheidung zu einer klaren Flüssigkeit löst, indem sich ein Niederschlag von metallischem Kupfer zu Boden setzt. Die Hydratations- und *Lösungswärme* der Reaction (Na_2O), (H_2O), aq bestimmte Er zu + 55000 cal, wodurch die Unmöglichkeit, das zweite Wasserstoffatom im Natriumhydrat durch Natrium zu ersetzen, erklärt wird. Nach Berthelot ist nämlich (2 NaOH), aq = + 19560 cal, woraus für die Reaction (Na_2O), H_2O = 2 NaHO = + 55000 — 19560 = 35440 cal oder für 1 Mol. NaHO = + 17720 cal folgen. Wird zu letzterer Zahl die Oxydationswärme von einem Wasserstoffatom addirt, so erhält man die Summe 52220 cal, die um 2090 cal gröfser ist als die Oxydationswärme eines Natriumatoms (+ 50130 cal). Die Reaction NaHO + Na = Na_2O + H würde daher 2090 cal absorbiren. Umgekehrt läfst sich dagegen eine Verdrängung des *Natriums* durch *Wasserstoff* bewirken, wenn man das Natriumoxyd über Quecksilber in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre bringt. Beim Erwärmen steigt vor dem Erweichen des Glases das Quecksilber in die Höhe und im Natriumoxyd läfst sich metallisches Natrium nachweisen. Natrium und Wasserstoff können sich daher gegenseitig aus ihren Sauerstoffverbindungen verdrängen, da beide Reactionen unter Wärmeentbindung vor sich gehen. Um die Wärmeausscheidung, die beim Einwirken des ersten Wassermoleküls auf das Oxyd stattfindet, unter Zugrundelegung der Formel NaOH erklären zu können, zieht Er in den drei Verbindungen HOH, NaONa und NaOH die drei unter sich äquivalenten metallischen Massen 2, 46 und 24, die sich alle mit 16 Gewichtsthl. Sauerstoff verbinden, in Betracht. Bei der Vereinigung des gemischten Radicals (NaH) werden 102 und nicht 84,5 cal frei, was man eigentlich als Mittel aus den Verbindungswärmen des Wasserstoffs und des Natriums erwarten konnte. Der entstehende Ueberschufs wird nach Ihm durch das Verhältnifs der chemischen Energie zu der gröfseren

oder geringeren der Massen der sich verbindenden Körper erklärt. In den vorliegenden Verhältnissen $\frac{Na_2}{O} = \frac{46}{16}$; $\frac{H_2}{O} = \frac{2}{16}$ und $\frac{NaH}{O} = \frac{24}{16}$ nähert sich das letztere am meisten der Einheit. Am beständigsten sind aber diejenigen Oxyde, bei welchen dieses Verhältniſs am besten dieser von Ihm schon 1859 aufgestellten Regel entspricht. Bei weiteren Versuchen, reines Natriumoxyd aus leicht reducirbaren Oxyden darzustellen, erhielt Er beim Erhitzen von Natriumamalgam mit Quecksilberoxyd im eisernen Tiegel die *Verbindung* Na_2HgO_2, dessen grauweiſse Farbe schon beim Anhauchen röthlich wird. Er hat ferner noch die *Verbindungswärme* des *Kohlensäureanhydrids* mit *Natriumoxyd* $(Na_2O), (CO_2) = Na_2CO_3 = + 75280$ cal bestimmt, sowie die vom thermochemischen Standpunkte aus gleichfalls mögliche Einwirkung des *Kohlenoxyds* auf *Natriumoxyd* näher untersucht. Schon bei 290 bis 310° erscheinen in dem von Kohlenoxyd umgebenen Natriumoxyd metallische Tropfen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : $2 Na_2O + CO = Na_2CO_3 + Na_2$. Ueber 320° beginnt die Bildung einer schwarzen Verbindung des *Kohlenoxyds mit Natrium*.

H. Lescoeur (1) hat zur genaueren Bestimmung der verschiedenen Verbindungen, welche der *Baryt mit Wasser* bildet, die *Dissociations*spannungen des Baryts in verschiedenen Graden seiner Hydratation ermittelt. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, daſs bei 100° zwei vollkommen bestimmte *Hydrate* existiren. Das Monohydrat, $Ba(OH)_2$, charakterisirt durch eine Spannung gleich Null und das Dihydrat, $Ba(OH)_2 . H_2O$, durch eine Tension von circa 45 mm. Dieses zweite Hydrat ist jedoch, entgegen der gewöhnlichen Ansicht, fähig, sich schon vor der Rothglühhitze in das Monohydrat zu verwandeln; im Vacuum gelingt die vollständige Ueberführung in das Monohydrat schon bei 100°. Seine Versuche machen auſserdem die Existenz eines wasserreicheren Hydrats, welches mehr als 4,33 Mol. Wasser

(1) Compt. rend. 96, 1578.

enthält und das bei 100° theilweise zersetzbar ist, wahrscheinlich. Bestimmt man die Tensionen bei der Temperatur des siedenden Holzgeistes (circa 73°), so lassen sich fünf verschiedene Perioden beobachten. Eine Periode charakterisirt durch die Existenz einer homogenen Lösung mit Spannungen, welche sehr nahe dem Tensionsmaximum des Wassers kommen; eine zweite Periode charakterisirt durch eine mehr oder weniger reichliche Krystallbildung mit einer Spannung von circa 230 mm für die Temperatur 72,5. Dieselbe beginnt in dem Moment, in welchem das System die Zusammensetzung $BaO + 39 H_2O$ zeigt, und endigt genau, wenn es die Zusammensetzung $BaO + 9 H_2O$ annimmt. Die beobachtete Spannung ist die Maximaltension einer gesättigten Barytlösung. Ist das Product vollkommen in eine pulverförmige Masse von der Zusammensetzung $BaO + 9 H_2O$ verwandelt, so nimmt die Tension rasch ab, bis auf 160 mm für die Temperatur 74°, welche sie bis zu dem Augenblick behält, in welchem die Verbindung die Zusammensetzung $BaO + 2 H_2O$ zeigt. Diese dritte Periode entspricht dem krystallisirten Hydrat $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$. Eine vierte Periode ist charakterisirt durch eine Tension von 14 mm; sie entspricht dem Hydrat $Ba(OH)_2 . H_2O$. Die fünfte und letzte Periode mit einer Tension gleich Null würde dem Hydrat $Ba(OH)_2$ entsprechen. Bei einer Temperatur von 75° existirt aufser diesen drei Hydraten kein anderes im Zustande einer bestimmten stabilen Verbindung. Zwischen 13,5 und 100° zeigen diese Hydrate die folgenden Dissociationsspannungen:

	Tension in mm Quecksilber		
	$Ba(OH)_2 . 8 H_2O$	$Ba(OH)_2 . H_2O$	$Ba(OH)_2$
13,5°	4,5	weniger als 1 mm	unmerkbar
20°	5-6	"	"
35,5°	20,5	"	"
58°	84	"	"
70°	174	"	"
74,5°	213	"	"
77°	213	14	"
100°	520 ?	45	sehr schwach.

Auch E. J. Maumené (1) machte Angaben über das *Barythydrat*. Nach Demselben soll das krystallisirte und über $Ba(OH)_2 . H_2O$ getrocknete wasserreichste Hydrat die Zusammensetzung $BaO . 8{,}5 H_2O$, das durch Schmelzen bei Rothgluth daraus erhaltene Hydrat die Zusammensetzung $BaO . 1{,}214 H_2O$ besitzen. Das Hydrat $BaO . 2 H_2O$ hat nach Ihm die Zusammensetzung $BaO, 2{,}83 H_2O$. Aehnliche Resultate sollen sich auch bei anderen Hydraten erhalten lassen. Nach Ihm sind Verbindungen mit ganzen Molekülen Wasser Ausnahmen und sehr selten.

A. de Schulten (2) beschrieb einige Doppelverbindungen des *Baryumphosphats* mit *Kalium-* und *Natriumphosphat*. Um dieselben zu erhalten, benutzt man die Eigenschaft der concentrirten Lösungen der Alkalisilicate, Barytwasser zu lösen. Man erhitzt eine Mischung von Kaliumsilicat und Barytwasser zum Sieden und fügt eine Lösung von Kaliumsilicat hinzu, das eine gewisse Menge Kaliumphosphat aufgelöst enthält. Nach dem Erkalten erhält man schöne würfelförmige Krystalle, welche, wenn man einen Gehalt von 1 Proc. SiO_2 als Verunreinigung betrachtet, der Formel des *Baryumkaliumorthophosphats*, $PO_4KBa . 10 H_2O$, entsprechen. Das *Baryumnatriumorthophosphat*, $PO_4NaBa . 10 H_2O$, erhält man auf analoge Weise in regulären Tetraëdern krystallisirt. Die Bildung dieser Krystalle erklärt sich durch die langsame Wirkung der Alkaliphosphate in der zähen Flüssigkeit auf die Doppelsilicate.

E. Beckmann (3) führt fort, Seine (4) Untersuchungen über die *Aluminate* und *basischen Haloïdsalze des Baryums* ausführlich zu veröffentlichen.

Th. Maben (5) hat die *Löslichkeit des Kalkhydrats in Wasser* bei verschiedenen Temperaturen bestimmt :

(1) Compt. rend. **96**, 1780. — (2) Compt. rend. **96**, 706; Bull. soc. chim. [2] **39**, 500. — (3) J. pr. Chem. [2] **27**, 127. — (4) JB. f. 1881, 217; f. 1882, 279. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 505.

Temperatur	Theile Wasser auf 1 Thl. CaO	Theile CaO in 100 Thln. Wasser
0°	759	0,131
10°	770	0,129
20°	791	0,126
30°	862	0,116
40°	932	0,107
50°	1019	0,098
60°	1136	0,088
70°	1235	0,08.
80°	1362	0,073
90°	1579	0,063
99°	1650	0,06.

H. Le Chatelier (1) hat nachzuweisen versucht, ob der *gebrannte Gyps*, der bekanntlich noch einige Procent Wasser enthält, aus einem Gemenge von wasserfreiem Calciumsulfat mit noch unentwässertem Gyps oder aus einem bestimmten niederen Hydrat des Calciumsulfats bestehe. Debray hat gezeigt, daſs verschiedene Hydrate des gleichen Salzes durch verschiedene Dissociationsspannungen charakterisirt sind. Es geht daraus unmittelbar hervor, daſs die Zersetzungstemperatur unter gleichem Druck bei verschiedenen Hydraten nicht dieselbe sein kann. Auf den Gyps angewandt läſst sich nachweisen, daſs die Entwässerung in zwei bestimmten Zeiten vor sich geht. Bis 155° werden nur 1,5 Mol. H_2O ausgetrieben, während der Rest erst oberhalb dieser Temperatur fortgeht. Danach existirt auſser dem gewöhnlichen Gyps $CaSO_4 . 2 H_2O$ auch noch ein intermediäres *Hydrat* $CaSO_4 . 0{,}5 H_2O$, welchem ein Wassergehalt von 6,2 Proc. zukommt. Da der gewöhnliche gebrannte Gyps circa 7 Proc. enthält, so scheint derselbe gröſstentheils aus diesem Hydrat zu bestehen. Ein Calciumsulfat von gleichem Wassergehalt ist schon von Johnston (2) in dem Pfannenstein der Salinen nachgewiesen worden. Wird dieser Pfannenstein fein zermahlen und mit Wasser angerührt, so erhärtet derselbe gleichfalls in 3 bis 4 Tagen. Die geringere Porosität, der

(1) Compt. rend. 96, 1668. — (2) J. pr. Chem. [1] 16, 100; vgl. Hoppe-Seyler, JB. f. 1866, 164.

compactere krystallinische Zustand dieser Incrustationen erklärt die längere Dauer hinlänglich. Mit der Bildung dieses intermediären Hydrats stehen auch früher beobachtete Thatsachen im Einklang; so eine Beobachtung von Lavoisier, daſs die Destillation des Wassers aus dem Gyps sich auſserordentlich verlangsamt, wenn drei Viertel übergegangen sind. Auch die von Kraut (1) beobachteten zwischen 2 und 128 mm schwankenden Dissociationsspannungen bei 100° erklären sich dadurch, daſs sie sich bald auf den Gyps, bald auf das Hydrat mit 0,5 Mol. H_2O beziehen.

M. Ballo (2) empfahl im Anschluſs an Seine (3) Untersuchung über das Kohlensäurehydrat das *platinirte Magnesium als Reductionsmittel*. *Nitrobenzol* wurde durch dasselbe in alkoholischer Lösung vollständig in *Anilin* übergeführt.

O. Lerch (4) hat das *Brom-* und *Jodmagnesium* und deren *Doppelsalze* näher untersucht. Das Brommagnesium bildet sich bei der Einwirkung von Bromdampf auf stark erhitztes Magnesium. Man führt diesen Proceſs am besten in einer senkrecht stehenden, am unteren Ende zugeschmolzenen, sehr schwer schmelzbaren Röhre aus, in welche man erbsengroſse Stücke von Magnesium bringt, dieselbe mittelst des Gebläses stark erhitzt und durch ein engeres, schwer schmelzbares Rohr, an dessen verlängertem gebogenen Schenkel ein kugelförmiger Behälter zur Aufnahme des Broms angeblasen ist, den Bromdampf hinzuführt. Die Einwirkung des Broms tritt dann mit äuſserster Heftigkeit unter starkem Erglühen ein und muſs daher die Zuführung gröſserer Brommengen vermieden werden. Das gebildete Brommagnesium ist specifisch schwerer als das Metall, welches auf dem ersteren schwimmt, so daſs stets freie Metallflächen dem Bromdampf dargeboten werden. Es bildet wie das Chlormagnesium eine blätterig krystallinische wachsglänzende Masse von weiſser Farbe, schmilzt erst bei höherer Temperatur und wird dabei leicht durch den Sauerstoff in Brom und Mag-

(1) JB. f. 1874, 108. — (2) Ber. 1883, 694. — (3) JB. f. 1882, 252. — (4) J. pr. Chem. [2] 28, 338.

nesia zersetzt. An der Luft zerfliefst es noch schneller als das Chlorid und wird von Wasser unter Zischen und starker Erwärmung aufgenommen. Auch durch starkes Erhitzen von wasserhaltigem Brom- oder Chlormagnesium mit überschüssigem Bromammonium läfst es sich enhalten. Das wasserfreie *Jodmagnesium*, MgJ_2, läfst sich ähnlich wie das Brommagnesium direct aus den Elementen erhalten, indem man in geschmolzenes Magnesium Jod in kleinen Portionen einträgt, nur hat man hier wegen der leichten Oxydirbarkeit des Jodmagnesiums noch besondere Vorsichtsmafsregeln zur Abhaltung des Sauerstoffs zu treffen. Das Jodmagnesium ist dem Chlor- und Brommagnesium äufserlich ähnlich, bildet fettglänzende blätterige Krystalle, deren Schmelzpunkt noch höher liegt als der des Bromids. Im reinen Zustand ist es schneeweifs, gewöhnlich aber durch abgeschiedenes Jod gefärbt, von Wasser wird es unter Zischen gelöst; es ist auch in Alkohol, Aether und Holzgeist löslich. Es läfst sich analog dem Brommagnesium durch Glühen von Chlormagnesium mit überschüssigem Jodammonium erhalten. *Brommagnesiumhydrat*, $MgBr_2 . 6H_2O$, krystallisirt in schönen farblosen durchsichtigen Krystallnadeln, welche rasch an der Luft zerfliefsen. *Brommagnesium-Bromkalium*, $MgBr_2 . KBr . 6H_2O$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in rhombischen zerfliefslichen Säulen. Dem von Löwig erhaltenen Doppelsalz, für welches die Formel $MgBr_2 . 2KBr . 6H_2O$ aufgestellt wurde, ist wohl freies Bromkalium beigemengt gewesen. *Brommagnesium-Bromammonium*, $MgBr_2 . NH_4Br . 6H_2O$, läfst sich wie das Kaliumdoppelsalz nur unter Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Brommagnesium erhalten, zunächst krystallisiren beim Verdunsten über Schwefelsäure Salze heraus, die als Gemenge angesehen werden müssen, und erst nach wiederholter Entfernung dieser Producte läfst sich ein der obigen Zusammensetzung entsprechendes Salz in Säulen krystallisirt erhalten. *Jodmagnesiumhydrat*, $MgJ_2 . 8H_2O$, bildet sich wie das Brommagnesium bei der Digestion von Magnesiumpulver mit Jod und Wasser; es krystallisirt schwierig in breiten prismatischen farblosen Nadeln, welche über Schwefelsäure verwittern, an der Luft zerfliefsen. Das

Jodkalium- und Ammoniumdoppelsalz, $MgJ_2 . KJ . 6 H_2O$ und $MgJ_2 . NH_4J . 6 H_2O$, sind nur schwierig zu erhalten, sie krystallisiren in zerfliefslichen Säulen von kühlend bitterem Geschmack.

Nach P. Marguerite-Delacharlonny (1) enthält das *krystallisirte Aluminiumsulfat,* $Al_2(SO_4)_3$, nicht 18, sondern nur 16 Mol. Krystallwasser, wie diefs zahlreiche Analysen mit künstlich dargestelltem als auch natürlich vorkommendem Aluminiumsulfat beweisen. Die früheren Analysen sind jedenfalls mit unreinen Präparaten ausgeführt, namentlich mit solchen, welche Ferrisulfat enthalten. Ein solcher Gehalt macht die Präparate hygroskopisch, während das reine Aluminiumsulfat diese Eigenschaft nicht besitzt.

H. Debray (2) machte Angaben über die Darstellung von *Ceroxyd.* Man verrührt 500 g fein gepulverten Cerit mit gleich viel Wasser und setzt unter raschem Umrühren 375 g concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Mischung erhitzt sich, bläht sich auf und verwandelt sich rasch in die Sulfate der Erden des Cerits und gallertartige Kieselsäure; man verdampft hierauf bis zu dem Punkt, bei welchem dichte Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen, und rührt beständig um, damit sich die Masse nicht am Boden der Schale ansetzen kann. Die pulverförmige Masse wird hierauf nach und nach in einen grofsen Ueberschufs von Wasser (5 bis 6 Liter), das man durch Zusatz von Eis stets auf 0° erhält, eingetragen, wobei sich die etwas sauren Sulfate, wenn man die durch die Wasseraufnahme stattfindende Erhitzung vermeidet, gut auflösen. Die decantirte oder filtrirte Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Ausfällen der Sulfide das röthlich gefärbte Filtrat mit concentrirter Oxalsäure gefällt. Der reichliche käsige Niederschlag bildet zuerst eine weiche Masse, welche sich aber rasch in ein krystallinisches Pulver der Oxalate der Ceriterden umwandelt. Dieselben werden durch Decantiren gewaschen und

(1) Compt. rend. **96**, 844. — (2) Compt. rend. **96**, 828; Chem. News **47**, 199.

durch Salpetersäure in Nitrate übergeführt, die Mischung der letzteren sodann mit dem 8 bis 10fachen Gewicht salpeters. Kali in einer Porcellanschale geschmolzen, und die Temperatur der geschmolzenen Masse zwischen 300 und 350° gehalten. Das *Cernitrat* zersetzt sich und giebt ein gelbliches Pulver von Ceroxyd, während die Nitrate des Didyms und Lanthans sich nicht merkbar zersetzen. Hat nach einigen Stunden die Entwicklung der rothen Dämpfe aufgehört, so unterbricht man die Operation und löst die geschmolzene Masse nach dem Erkalten in Wasser, wobei das Ceroxyd als gelbliches Pulver zurückbleibt. Dasselbe wird nochmals in Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, aufgelöst, die Lösung durch schweflige Säure reducirt und das Cerosulfat mit Oxalsäure gefällt sowie dieses durch Kochen mit Salpetersäure in das Nitrat übergeführt und nochmals mit dem 8 bis 10fachen Gewicht salpeters. Kali geschmolzen. Diese zweite Behandlung liefert ein gelbes Pulver, das weder Didym noch Lanthan enthält. Die *Nitrate* des *Didyms* und *Lanthans*, gemischt mit einem großen Ueberschuß von Kaliumnitrat, werden eingedampft und wieder geschmolzen, wobei man die Temperatur über 350° steigen läßt. Hierbei zersetzt sich die kleine Menge von Cernitrat, welche bei der ersten Operation der Zersetzung entging, vollständig. Gleichzeitig entsteht auch eine kleine Menge von basischem Didymnitrat, der größte Theil bleibt jedoch mit dem Lanthan als lösliches Nitrat zurück.

B. Brauner (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Beiträge zur Chemie der *Ceritmetalle*, das Erdmetall, welches das Atomgewicht des Didyms erhöht und das Er als Diγ bezeichnet hatte, zu isoliren versucht. Er erwähnt zunächst einer kleinen Abänderung des Verfahrens zur Darstellung des *Didyms* aus dem Cerit, darin bestehend, daſs Er das auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Cerit gewonnene Oxydgemenge in Salpetersäure löst und nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure die con-

(1) Chem. Soc. J. **43**, 278. — (2) JB. f. 1882, 282 und 285; auch Monit. scientif. [3] **13**, 160.

centrirte Lösung in kochendes Wasser giefst, wodurch die Abscheidung von basischem Cernitrat veranlafst wird; aus dem Filtrat werden sämmtliche Erden durch Oxalsäure gefällt, die Oxalate geglüht, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne verdampft; durch Schmelzen der Nitrate in einer Platinschale das Cer sodann in unlösliches basisches Nitrat übergeführt und davon die schwach angesäuerte wässerige Lösung des Lanthan- und Didymnitrats abfiltrirt. Auf diese Weise wurden aus 2600 g Cerit ungefähr 700 g einer reinen Mischung von Lanthan- und Didymoxyd erhalten. Zur Gewinnung von möglichst reinem Didym wurde dieses Gemisch gelöst und mit einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt zuerst die Hälfte der vorhandenen Erden, sodann, nachdem der Niederschlag wieder gelöst war, zwei Drittel des Ganzen ausgefällt. Nach acht solchen Fällungen wurden 60 g schon sehr reinen Didymoxyds erhalten. Die Farbe des Oxyds war noch etwas rostfarbig statt grau, weil noch eine kleine Menge von Ceroxyd sich darin angesammelt hatte. Durch Auflösen in Salpetersäure, nahezu vollständiges Fällen mit Ammoniak und Behandeln des basischen Nitrats mit Wasserstoffhyperoxyd wurde das Cerosalz in Cerisalz verwandelt; nach einiger Zeit wurde der Niederschlag bis auf einen geringen Rückstand in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, eine kleine Menge Ammoniak hinzugesetzt und der braune, gröfstentheils aus basischem Cernitrat nebst einer Spur Eisen bestehende Niederschlag durch Abfiltriren ohne ihn auszuwaschen getrennt. Das auf diese Weise erhaltene Didymnitrat enthält noch beträchtliche Mengen von *Yttriumoxyd* und anderen Gadoliniterden, welche durch öftere Behandlung der durch Fällen mit Kalilauge entstehenden Hydroxyde mit siedender Ameisensäure entfernt werden können. Erst nach dieser Behandlung besafs das Didym ein Atomgewicht von 145,9, welches um 0,5 höher ist als das früher für die reinste Substanz gefundene. Zur Trennung des als Diγ bezeichneten und das Atomgewicht des Didyms erhöhenden Erdmetalls wurde die warme neutrale Lösung der Nitrate bis auf 3 g der basischesten Erde gefällt, und der gefällte Theil in der gleichen Weise ungefähr 16 mal behandelt. Die ersten vier

Filtrate wurden vereinigt, ebenso die nächsten vier u. s. f., dann mit Oxalsäure gefällt und so vier Fractionen erhalten; der am wenigsten basische Rückstand bildete die Fraction 5. Die ersten drei Fractionen besafsen eine schön röthliche Farbe, die der Fraction 4 war heller, die Fraction 5 weifs und bestand hauptsächlich aus den Erden der Yttriumgruppe. Jede dieser fünf Fractionen wurde geglüht, die Erde sodann in siedende Ameisensäure eingetragen und dadurch ein unlöslicher Niederschlag von Didymformiat erhalten, während die Gadoliniterden in Lösung blieben; für jeden dieser Niederschläge wurde die Behandlung mit Ameisensäure noch zweimal wiederholt, so dafs nach diesen mühsamen und langwierigen Processen schliefslich fünf Oxyde erhalten wurden, welche den fünf Fractionen entsprachen. Nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalats wurden schliefslich die reinen Oxyde erhalten, welche folgende Atomgewichte besafsen:

I. Fraction 144,82; II. Fraction 145,16; III. Fraction 145,89; IV. Fraction 147,10; V. Fraction 149,85 und 149,46.

Daraus geht hervor, dafs das anscheinend reinste *Didym* vom Atomgewicht 145,9 durch systematisches Fällen mit Ammoniak in Erdmetalle zerlegt werden kann, deren Atomgewichte zwischen 144,3 und 149,4 liegen. Dabei ist zu erinnern, dafs diese Erden wegen der Unlöslichkeit ihrer Formiate zu der Cergruppe gehören müssen, da die Gadoliniterden durch die Behandlung mit Ameisensäure vollkommen entfernt worden sind. Die letzte Fraction mit dem Atomgewicht 149,4 liefs bei der Prüfung des Absorptionsspectrums ihrer schwefelsauren Lösung hauptsächlich die Streifen des *Samariums*, dann die des Didyms und wenigstens zwei *Holmium*- und drei *Erbium*streifen erkennen. Durch eine vergleichende Bestimmung der Intensität der Absorptionsbänder des Didyms mit einer reinen Didymlösung wurde der Gehalt an Didym zu 25,2 Proc. ermittelt, woraus sich das Atomgewicht für das *Samarium* zu 150,7 berechnet. Da nach Marignac (1) dasselbe wahrscheinlich identisch ist mit dem Erdmetall Yβ, wofür das Atomgewicht 149,4 bestimmt

(1) JB. f. 1880, 296; vgl. auch Delafontaine, JB. f. 1881, 220.

worden ist, so wird das etwas zu grofs gefundene Atomgewicht 150,7 auf die Beimengung von kleinen Mengen Erbium und Holmium zurückzuführen sein. Die Fraction 4 besteht hauptsächlich aus Didymoxyd, dem noch etwas Samariumoxyd beigemengt ist. In der Fraction 2 und 3 waren von den Absorptionsbändern des Samariums nur noch ein einziges und dieses kaum noch zu sehen. Die Frage, ob im Cerit auch *Erden der Yttriumgruppe* enthalten seien, wurde durch die vorstehenden Untersuchungen ebenfalls bejahend beantwortet, indem es gelang aus den löslichen Formiaten 12,2 g eines Erdengemisches vom Atomgewicht 114,5 abzuscheiden. Schon wegen dieser niedrigen Zahl mufste Yttrium in reichlicher Menge darin enthalten sein, und diefs wurde dann auch durch die Untersuchung des Absorptionsspectrums der salzsauren Lösung dieser Erden nachgewiesen, welche neben den Streifen des Yttriums auch noch die des Holmiums, *Thuliums* und Erbiums erkennen liefs. Auch die Anwesenheit des Terbiums ist im hohen Grade wahrscheinlich.

C. Auer von Welsbach (1) theilt ein neues Verfahren zur Trennung der *Gadoliniterden* mit. Die bisher angewandten Methoden bestehen im Wesentlichen darin, dafs man die Erden der Cergruppe von denen der Yttriumgruppe durch schwefelsaures Kali trennt und die weitere Trennung der Yttererdegruppe durch vorsichtiges Schmelzen ihrer *Nitrate* herbeiführt. Nach Seinen Untersuchungen ist es gar nicht nöthig, die Lösung der Nitrate abzudampfen, zu schmelzen u. dgl.; es genügt um sie basisch zu machen und die ganz gleichen Resultate wie beim Bunsen'schen Verfahren zu erreichen, dafs man die aufgeschlemmten Oxyde zu der kochenden Lösung hinzusetzt; es fällt sofort beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag von yttriumhaltigem basisch *salpeters. Erbium* heraus. Die einzelnen Operationen folgen sich in nachstehender Weise aufeinander. Die nach Bunsen's Methode aus dem Rohmaterial durch Rösten der Oxalate erhaltenen Oxyde werden mit Wasser zu einem Brei angerührt und in Salpetersäure eingetragen, wobei die letztere nicht hinreichen darf, um eine vollständige Lösung zu er-

(1) Monatsh. Chem. 4, 630.

zielen. Hat man die Operation mehrmals wiederholt und sind zum Schluſs in der nun kochend heiſs gewordenen Flüssigkeit überschüssige Oxyde in reichlicher Menge vertheilt, so beginnt das Gemenge in kurzer Zeit breiartig zu werden, wonach die ursprünglich gelbe Farbe grauröthlich wird. Man läſst nun bis zum Erkalten stehen und versetzt successive mit so viel concentrirter Salpetersäure als nöthig ist, damit die Farbe in eine röthliche übergehe. Die Salpetersäure löst Oxyde, Carbonate, basische Cerverbindungen und auch Spuren des Eisens auf, und es setzt sich nun ein rosafarbener Niederschlag ab, der in kurzer Zeit in eine compacte Masse übergeht, von der sich die Mutterlauge fast ganz abgieſsen läſst. Man fügt nun Alkohol, in welchem sich die Nitrate, nicht aber die basischen Salze lösen, hinzu und wäscht auf dem Saugfilter mit Alkohol nach. Es ist vortheilhaft, nach dieser reichlichsten Abscheidung der Erden der Yttriumgruppe die gewonnene Mutterlauge von Cer zu befreien. Erhitzt man die in einer Platinschale befindlichen Nitrate so lange bis die Trübung nicht mehr zunimmt, läſst dann unter Umrühren und Eintauchen in kaltes Wasser rasch erkalten, übergieſst mit kochendem Wasser und kocht endlich bis die gröſseren Theile gelöst sind, so ist die Gesammtmenge nebst den noch anhaftenden kleinen Mengen Eisen als unlöslicher Niederschlag in der Flüssigkeit enthalten. Dieser Niederschlag darf keine nadelförmigen Kryställchen enthalten; ist dies der Fall, so wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt. Zur weiteren Abscheidung der Erden der Yttergruppe wird die ziemlich concentrirte Lösung der Nitrate in der Platinschale zum Kochen erhitzt und der gut verriebene, nicht zu dickflüssige Brei der Oxyde eingegossen, sofort lebhaft umgerührt, bis die von den Oxyden gelb gefärbte Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen hat, und dann der Niederschlag wie oben weiter behandelt. Am besten wird etwa der zehnte Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Nitrate in Form der Oxyde zugesetzt. Nach dem Zusetzen wird die Flüssigkeit nicht mehr klar und man muſs, nachdem die Gelbfärbung wieder in die röthliche übergegangen ist, den Verlauf der Reaction

durch kurzes Aufkochen unterstützen. Das Zugeben der Oxyde darf jedoch nicht zur kochenden Flüssigkeit stattfinden, weil sonst das Absetzen von Krusten auf dem Boden der Schale unvermeidlich ist. Die Herstellung der Oxyde findet in der gewöhnlichen Weise durch Glühen der Oxalate statt und man kann gleich für 3 oder 4 Operationen vorbereiten, also etwa den fünften Theil der Nitrate mit Oxalsäure fällen. Nach 5 oder 6 Operationen sind die Ytteriterden so gut wie vollständig der Mutterlauge entzogen. Die Scheidung von Didym u. s. w. ist dabei so vollständig, daſs die concentrirte Lösung der basisch salpetersauren Salze kaum mehr eine Spur des Didymspectrums erkennen läſst. Die Farbe der so erhaltenen Fractionen ist verschieden. Die zuerst gewonnenen sind schwach rosafarben und enthalten die Hauptmenge des Erbins, Ytterbins und Scandins, die zuletzt dargestellten, *Yttrium* und *Terbium* enthaltenden, rein weiſs. Ungefähr die Hälfte der ersten Fraction wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und successive die andere Hälfte aus der gewonnenen Lösung umkrystallisirt, wobei man auch wieder zum Kochen erhitzt, ehe man die basischen Nitrate zusetzt. Hat man die andere Hälfte umkrystallisirt, was nach ein paar Operationen geschehen ist, so wird der vollständig erkaltete Gesammtniederschlag mit etwas Salpetersäure aufgerührt und auf dem Saugfilter mit Alkohol gewaschen. Die Gesammtmenge ist der Mutterlauge der nun in ganz gleicher Weise zu behandelnden zweiten Fraction zuzusetzen u. s. f., bis schlieſslich die erhaltene Lösung nur noch schwach rosa ist. Man wendet nun wieder das Oxydverfahren an, weil das Lösungsvermögen der Mutterlauge für basische Krystalle geringer wird; die dazu nöthigen Oxyde stellt man am besten aus dem Waschalkohol oder durch Glühen der basischen Nitrate dar. Nach Durchführung dieser Operationen hat man eine Reihe von Producten erhalten, deren erstes schön rosafarben, deren letztes rein weiſs ist, neben einer kleinen Menge Mutterlauge, die das Absorptionsspectrum des Didyms deutlich zeigt. Die Fällungen von ungefähr gleichem Gehalt werden vereinigt, wodurch man beinahe 6 erbinreiche Fractionen erhält. Zur weiteren Trennung

wendet man wieder das Oxydverfahren an. Nach vier bis fünf Reihen ist ein Unterschied im Erbingehalt der ersten Fractionen nicht mehr zu erkennen. Das Aequivalent des ersten Products ist auf 129,5 gestiegen, das Funkenspectrum zeigt keine Yttriumlinien mehr, dafür treten um so glänzender die Linien des *Ytterbiums* und *Scandiums* auf, das Absorptionsspectrum ist das gewöhnliche des Erbiums. Nach weiteren vier bis fünf Reihen ist die Hauptmenge des Erbins im gleichen Zustand der Reinheit. Für die Berurtheilung der Reinheit der einzelnen Fractionen bedient Er sich neben der Farbe der Oxyde nicht der von Bunsen und Bahr angewandten Bestimmung des Aequivalentgewichts, sondern der Spectralanalyse mit einer Modification der Funkenerzeugung, die sie zur Erkennung sehr kleiner Mengen fremder Substanz neben selbst glänzende Spectren gebenden Substanzen brauchbar macht. So zeigte eine Erde, deren Aequivalent bei 130 lag und welche als Chlorid verflüchtigt die glänzenden Linien des Ytterbiums gab (die Yttriumlinien waren längst verschwunden), auf Zusatz von 1 Proc. Yttererde die Yttriumlinien wieder sehr deutlich. — Eine weitere Trennungsmethode, die sich auf die verschiedene Tendenz der Nitrate, in überbasische Salze überzugehen, gründet, wird angewandt, um die kleinen Mengen Erbin, die bei der Scheidung durch basisch salpetersaure Salze dem Yttrium hartnäckig anhaften, wegzubringen, sowie, wenn es sich um die Trennung des *Erbiums* von seinen Begleitern Ytterbium und Scandium handelt. Bezüglich der ersteren Trennung wird die wenig Erbin haltende Yttriumlösung wie früher mit den Oxyden versetzt; nach Beendigung der Reaction fügt man unter beständigem Aufkochen Wasser hinzu, bis ein reichlicher weifser Niederschlag ausfällt, filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und engt die erhaltene Mutterlauge ein. Eine nochmalige Wiederholung der ganzen Operation ist meist nöthig, dann aber läfst die Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrums des Erbins mehr erkennen. Auf ähnliche Weise, jedoch wenig vortheilhaft, gelingt die Trennung des *Yttriums* vom *Terbium*. Interessanter ist die Trennung des *Ytterbiums* und *Scandiums* vom Erbium.

Die ziemlich concentrirte Lösung wird auf die übliche Weise basisch gemacht und nun vorsichtig mit Wasser verdünnt; man setzt das Erhitzen fort und giebt, wenn keine Veränderung eingetreten, wieder etwas Wasser zu, so lange bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Nach einiger Zeit ist die Ausscheidung zu Ende und das Erbin fast ganz in der Mutterlauge zurückgeblieben. Nach mehrmaliger Wiederholung ist die Ytterbinlösung fast farblos. — Auf weitere Beobachtungen, insbesondere über Emissions- und Absorptionsspectren will Er später zurückkommen.

H. E. Roscoe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Erden des Samarskits* auch anderweitig ausführlich veröffentlicht.

P. T. Clève (3) hat das *Samariumoxyd* von Delafontaine (4) didymfrei und von constantem Molekulargewicht erhalten. Als Ausgangsmaterial diente ein Didymoxyd, welches aus dem Orthit von Arendal, Cerit, Gadolinit und Keilhonit ausgezogen war. Durch 5 Monate lang wiederholte Fällungen mit verdünntem Ammoniak wurde das Samariumoxyd von dem *Didymoxyd* getrennt. Es war noch nicht rein, sondern enthielt Terbinerde neben einem Oxyd von höherem Molekulargewicht, wahrscheinlich Y*α* von Marignac (5). Man mufste es wiederholten Fällungen mit Kaliumsulfat unterwerfen, bis das in der Lösung bleibende Oxyd das gleiche Molekulargewicht hatte, wie das gefällte Oxyd. Nimmt man für das Oxyd die Formel Sm_2O_3 an, so ergiebt sich aus sechs Bestimmungen (Ueberführung in das Sulfat) für dasselbe als *Molekulargewicht* der Werth 150,02. Das Samariumoxyd ist weifs, mit einem kaum merkbaren Stich ins Gelbliche, es löst sich leicht in Säuren und giebt Salze, welche wie Topas gefärbt sind. Das Hydrat ist weifs und gallertartig; es ist eine stärkere Basis als die Ytter- und Terbinerde, aber schwächer als das Didymoxyd. Das *Chlorid*, $SmCl_3 . 6 H_2O$, bildet grofse zerfliefsliche Krystalle;

(1) Monit. scientif. [3] **13**, 246. — (2) JB. f. 1882, 287. — (3) Compt. rend. **97**, 94; Chem. News **48**, 39; ausführl. Chem. Soc. J. **43**, 362; Chem. News **48**, 74. — (4) JB. f. 1881, 220. — (5) JB. f. 1880, 294.

das *Chloroplatinat*, $SmCl_3 . PtCl_4 . 10^1/_2 H_2O$, verlängerte orangefarbene Prismen; das *Platincyanid*, $2 Sm(CN)_3 . 3 Pt(CN)_2 . 18 H_2O$, gelbe Prismen mit bläulichem Reflex. Das *Nitrat*, $Sm(NO_3)_3 . 6 H_2O$, zeigt hellgelbe Prismen; das *Acetat*, $Sm(C_2H_3O_2)_3 . 4 H_2O$, kurze Prismen. Das *Sulfat*, $Sm_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$, ist viel weniger löslich als das analoge Salz des Didyms. Das *Seleniat*, $Sm_2(SeO_4)_3 . 8 H_2O$, gleicht dem vorigen, ist aber leicht löslich. Das *Kaliumdoppelsulfat*, $2 [Sm_2(SO_4)_3] . 9 K_2SO_4 . 3 H_2O$, ist ein weifses, wenig lösliches Pulver. Das *Ammoniumdoppelsulfat*, $Sm_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 . 8 H_2O$, bildet hübsche Krystalle. Das *Selenit*, $Sm_2O_3 . 4 SeO_2 . 5 H_2O$, ist ein weifser, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag; das *Oxalat*, $Sm_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$, ein krystallinisches Pulver. Das Samarium nähert sich dadurch in seinem chemischen Verhalten dem Didym. Die Salze des Samariums sind durch ein besonderes, aus mehreren Streifen bestehendes Spectrum ausgezeichnet, von denen namentlich vier im Blau des Spectrums am charakteristischsten sind.

Nach C. F. Grofs (1) nimmt das *Eisenoxydhydrat*, $Fe_2O_3 . H_2O$, in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre so lange Wasser auf, bis es in das Hydrat $Fe_2O_3 . 11 H_2O$ übergegangen ist.

L. T. Wright (2) hat das Verhalten des *Eisenoxydhydrats gegen Schwefelwasserstoff* näher untersucht. Er hebt zunächst die Unmöglichkeit hervor, durch Fällen von Eisenchlorid mit Ammoniak ein reines Hydrat darzustellen, indem dasselbe immer etwas basisches Chlorid beigemengt enthält. Um das Unbequeme der Behandlung eines voluminösen Niederschlages zu vermeiden, setzte Er Eisenchloridlösung zu überschüssigem Ammoniak und dampfte das Ganze bei 100° zur Trockene ein. Er erhielt so eine rothbraune Masse, welche sich bei der Behandlung mit Wasser in ein so feines Pulver verwandelte, dafs es fast immer durch das Filter ging, wodurch ein trübes und rothes Filtrat erhalten wurde. In diesem Zustande ist der Niederschlag wahrscheinlich analog dem sogenannten *colloïdalen* Eisenoxyd-

(1) Chem. News 47, 289. — (2) Chem. Soc. J. 43, 156.

hydrat oder dialysirten Eisen. Ein frisch gefälltes und im gallertartigen Zustand in Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat wurde von Schwefelwasserstoff vollständig in *Schwefeleisen* umgewandelt, welches sich dann vollständig in Cyankalium auflöste. Bei 100° getrocknetes Eisenoxydhydrat verhielt sich jedoch etwas anders, indem es mehr oder weniger in eine gegen Schwefelwasserstoff *indifferente Modification* übergeführt wurde. Die soeben erwähnten, das colloïdale Eisenoxydhydrat enthaltenden Filtrate wurden durch Schwefelwasserstoff gar nicht oder nur sehr wenig verändert. Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Eisenoxydhydrat kann entweder nach der Gleichung I $Fe_2O_3 . H_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 + 4H_2O$ oder nach II $Fe_2O_3 . H_2O + 3H_2S = 2FeS + S + 4H_2O$ stattfinden. Da sich stets etwas freier Schwefel nachweisen läßt, auch wenn oxydirende Einflüsse vollständig ausgeschlossen waren, so ist die Möglichkeit der Umsetzung nach Gleichung II nachgewiesen; da aber die Menge des freien Schwefels nur etwa $^1/_{15}$ der von der Gleichung II geforderten betrug, so scheint die Umsetzung größtentheils nach der Gleichung I stattzufinden. Daß die Umsetzung eine vollständige war, wurde durch die Bestimmung des auftretenden Wassers verificirt.

R. Ackermann und Särnström (1) haben die *Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxyd* näher untersucht. Bei 450° wird reines Eisenoxyd durch ein Gemenge von 1 Vol. Kohlenoxyd und 20 Vol. Kohlensäure zu Magneteisen reducirt; bei 300 bis 350° übt eine Mischung von 1 Vol. Kohlenoxyd mit 2,1 Vol. Kohlensäure noch keine tiefer greifende Reduction; bei 900° verliert das Oxyd jedoch auch in einer Atmosphäre reiner Kohlensäure Sauerstoff. *Magneteisen* kann bei 850° durch ein Gemenge von 1 Vol. Kohlenoxyd und 3 Vol. Kohlensäure zu Oxydul reducirt werden; soll dieses schon bei 300 bis 350° geschehen, so darf das Kohlenoxyd nur mit dem doppelten Volum Kohlensäure verdünnt sein. Zur Reduction des *Oxyduls* ist $^1/_2$ Vol.

(1) Ber. 1883, 783; Ausz. aus Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883, 16.

Kohlensäure auf 1 Vol. Kohlenoxyd der zulässige Maximalgehalt, doch ist vollständige Reduction mit solchen Gasgemengen niemals erreicht worden. Für Magneteisen besteht also Gleichgewicht bei allen Mischungen, welche auf 1 Vol. Kohlenoxyd 3 bis 20 Vol. Kohlensäure enthalten. Für das Oxydul konnte das Verhältnifs, bei welchem die oxydirende und reducirende Wirkung der Kohlenoxyd- und Kohlensäuremischung einander aufheben, nicht mit Bestimmtheit begrenzt werden. Kein Anzeichen wies auf eine zwischen Eisenoxyd und *Eisenoxyduloxyd* oder zwischen diesem und Eisenoxydul bestehende intermediäre Oxydationsstufe, noch auf die Existenz eines Suboxyds hin.

L. Maquenne (1) hat durch Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff statt gewöhnlicher Luft in eine ammoniakalische Lösung eines Kobaltsalzes neue *Kobaltammoniakverbindungen* (2) erhalten. Die Flüssigkeit wird unter diesen Umständen zuerst braun dann grün, und bald setzt sich an den Wänden der Röhre ein dunkelgrünes Salz in mikroskopischen Krystallen ab, welches die Formen prismatischer Blättchen, wenn man vom Kobaltsulfat, oder die feiner verfilzter Nädelchen zeigt, wenn man vom Kobaltchlorür ausgegangen ist. Diese Verbindungen können viel vortheilhafter erhalten werden, wenn man einen lebhaften Luftstrom durch eine Mischung von 100 ccm Ammoniak mit 10 ccm einer gesättigten Kobaltsulfatlösung hindurchtreten läfst. Nach kaum einviertelstündigem Hindurchleiten bildet sich ein Niederschlag von *schwefelsaurem Oxykobaltiak*; nach zwei Stunden ist die Operation beendet; man sammelt die Krystalle, trocknet rasch zwischen Filtrirpapier und wirft sie in kleinen Portionen in 25 ccm einer zuvor aus gleichen Volumen Schwefelsäure, Wasser und Alkohol bereiteten und wieder erkalteten Mischung, wobei die braune Substanz roth wird. Man fügt jetzt einen Ueberschufs von Chlorwasser hinzu, wodurch das rothe Product in Grün übergeht; erhitzt man jetzt zum Kochen, so löst es sich auf und beim Erkalten

(1) Compt. rend. **96**, 344; Bull. soc. chim. [2] **39**, 206. — (2) JB. f. 1878, 278; f. 1879, 267.

scheiden sich oft 5 mm lange Prismen aus, welche man durch Umkrystallisiren aus 5procentiger Schwefelsäure noch grösser erhalten kann. Die Ausbeute beträgt ungefähr 15 Proc. des angewandten Kobaltsulfats. Das neue Salz krystallisirt in quadratischen grünen, beinahe schwarzen Prismen, ist sehr wenig löslich in Wasser und dadurch unter Sauerstoffentwicklung zersetzbar; in angesäuertem Wasser ist es ziemlich leicht ohne Zersetzung löslich, ein längeres Kochen damit führt es in ein Roseokobaltiak über; Alkalien zersetzen es sofort unter Entwicklung von Sauerstoff und Fällen von Kobaltoxyd. Wenn man es in schwacher Salzsäure löst und dann einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzusetzt, erhält man das entsprechende *Chlorid* in spiegelnden fettglänzenden Blättchen. Die Analyse der beiden Salze führt zu den resp. Formeln $Co_2(NH_3)_{10}O_2(SO_4)_2 . SO_4H_2 . H_2O$ und $Co_2(NH_3)_{10}O_2Cl_4 . HCl . 3H_2O$. Sie können daher als *saure Salze* des Oxykobaltiaks von Fremy angesehen werden. Das Nitrat bildet grüne mikroskopische sehr unbeständige Nädelchen. Phosphors. Natron erzeugt in den Lösungen dieser Salze einen grünen, krystallinisch werdenden Niederschlag. Ersetzt man bei der angegebenen Darstellung des Chlorids die concentrirte Salzsäure durch Alkohol, so fällt ein hellgrünes krystallinisches Magma aus, welches unter dem Mikroskop das Aussehen eines aus sehr feinen, gewöhnlich gekrümmten und durchflochtenen Nädelchen bestehenden Filzes darbietet. Es ist gleichfalls ein Chlorid und wahrscheinlich identisch mit demjenigen, das man durch Behandeln der ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit Ozon erhält. Es ist jedoch unendlich mehr veränderlich als die beiden andern und geht schon nach einem oder zwei Tagen in eine rothe Masse über, welche hauptsächlich aus Roseokobaltchlorid zu bestehen scheint.

O. T. Christensen (1) theilte ausführliche Untersuchungen über die *Oxyde des Mangans* besonders Mn_2O_3 und Mn_3O_4 mit. Die Thatsache, dass der *Braunit* quadratisch, die übrigen Oxyde von der Zusammensetzung R_2O_3 dagegen rhomboëdrisch; dass

(1) J. pr. Chem. [2] 28, 1 bis 37.

ferner der *Hausmannit* quadratisch, die Spinelle dagegen regulär krystallisiren, sowie auch die Thatsache, dafs Mn_3O_4 durch verdünnte Salpetersäure in Manganoxydul, das in Lösung geht, und Manganhyperoxyd, das zurückbleibt, gespalten wird: haben zu der Ansicht geführt in diesen Manganoxyden eine von den Oxyden der Eisenaluminiumgruppe abweichende *Constitution* anzunehmen und z. B. Mn_2O_3 als $MnO . MnO_2$ und Mn_3O_4 als $2 MnO . MnO_2$ zu betrachten. Christensen untersuchte nun ausführlich die Frage, in wie weit eine solche Ansicht berechtigt sei. Er constatirte zunächst, dafs reines *Manganoxyd*, das Er nach Schneider (1) durch Glühen von oxals. oder kohlens. Manganoxydul oder reinem Braunstein im Sauerstoffstrom darstellte, durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure genau so zersetzt wird, dafs die Hälfte des Mangans in Lösung geht, während die andere Hälfte als Manganhyperoxyd zurückbleibt. Darnach könnte die obige Annahme als richtig erscheinen. Erwägt man jedoch die Frage etwas näher, so zeigt es sich, dafs verschiedene Analogieen vorhanden sind, welche gestatten, trotz des oben erwähnten Verhaltens, das Manganoxyd dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt zu betrachten. Die Ursache dieses Verhaltens kann nämlich darin liegen, dafs das Mangan sich mit Vorliebe als tetravalentes Atom mit Sauerstoff verbindet, dafs daher das Bestreben vorhanden ist, in diese Formen überzugehen. Die Zersetzung des Manganoxyds ist eine ganz analoge wie die des Kupferoxyduls durch verdünnte Säuren in Kupfer und Kupferoxydsalz. Das Eisen zeigt gegenüber Sauerstoff keine Neigung als tetravalentes Atom aufzutreten, deshalb wird das Eisenoxyd auch durch Säuren nicht zersetzt; anders ist sein Verhalten gegenüber Schwefel, hier existirt die Verbindung FeS_2; Fe_2S_3 wird daher nach Berzelius durch verdünnte Säure in FeS_2, Eisenoxydulsalz und Schwefelwasserstoff gespalten. Ein etwas ferner liegendes Analogon ist die Oxalsäure (COOH)-(COOH), mit welcher man den *Manganit* $Mn_2O_3 . H_2O$ oder (MnOOH)-(MnOOH) vergleichen kann; die erstere zersetzt

(1) JB. f. 1859, 178.

sich durch concentrirte Schwefelsäure in CO_2, CO und H_2O, und eine ganz ähnliche Zersetzung zeigt der Manganit gegenüber der starken Salpetersäure. Am vollständigsten aber wird die Richtigkeit der Ansicht, dafs das Manganoxyd wie das Eisenoxyd zusammengesetzt sei, durch das Verhalten des Manganoxyds und des Manganoxyduloxyds gegen Essigsäure bewiesen. Auf geglühtes Manganoxyd wirkt Essigsäure nur unbedeutend ein, *Manganoxyduloxyd* wird von Essigsäure um so weniger angegriffen, je concentrirter die Säure ist. Vollständiger ist die Einwirkung auf nicht geglühtes, nach Otto's (1) oder Moissan's (2) Methode erhaltenes Manganoxyduloxyd oder -hydrat. Hierbei wird krystallisirtes essigs. Manganoxyd erhalten, während essigs. Manganoxydul in Lösung geht; es hat somit eine Zersetzung des Manganoxyduloxyds in MnO und Mn_2O_3 stattgefunden. Etwas Aehnliches zeigt sich, wenn man Manganoxyduloxyd mit conc. Schwefelsäure behandelt, wobei sich das grüne Manganoxydsulfat in reichlicher Menge bildet, und wenn Manganoxyduloxyd durch verdünnte Säuren in Manganoxydulsalz und Superoxyd zerlegt wird, so hat diefs eben seinen Grund darin, dafs das Manganoxyd verdünnten Säuren gegenüber nicht beständig ist, sondern nur mit Säuren stärkerer Concentration Salze bilden kann. Zur weiteren Bestätigung der Ansicht von der Existenz des Manganoxyds als eigenartiges, dem Eisenoxyd vergleichbares Oxyd beschreibt Er noch einige *Salze des Manganoxyds* genauer. *Essigsaures Manganoxyd*, $Mn_2(C_2H_3O_2)_6 . 4 H_2O$: Zur Darstellung übergiefst man am besten 4 bis 5 g lufttrockenes Manganoxyduloxydhydrat mit 150 bis 200 ccm reinem Eisessig und stellt die von Zeit zu Zeit umzurührende Mischung einige Tage hin, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist; sodann erhitzt man die Mischung im Wasserbade auf 100° und filtrirt die tiefbraune, fast undurchsichtige Lösung durch ein dichtes Filter, versetzt das Filtrat mit ein paar Cubikcentimeter Wasser und läfst stehen, worauf nach kurzer Zeit die Ausscheidung brauner Krystalle stattfindet, welche mit Eisessig gewaschen und über Kalihydrat getrocknet

(1) JB. f. 1855, 379. — (2) JB. f. 1880, 305.

werden können. Sie zeigen dann eine zimmtbraune Farbe und sind oft seideglänzend; sie lösen sich in kochendem Eisessig mit dunkelbrauner Farbe auf, die Lösung wird durch Wasser schnell trübe und giebt einen braunschwarzen voluminösen Niederschlag; conc. Schwefelsäure giebt eine schön violette Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden einen krystallinischen Niederschlag absetzt; Orthophosphorsäure fällt beim Kochen einen lichtgrünlichgrauen Niederschlag, der unter dem Mikroskop schwach krystallinisch erscheint; Arsensäure giebt beim Kochen einen ähnlichen Niederschlag; phosphors. und arsens. Natron geben voluminöse bräunlichviolette Niederschläge. Mit fester Oxalsäure oder Weinsäure geschüttelt, scheiden sich krystallinische Niederschläge aus. Mit pyrophosphors. Natron im Ueberschufs versetzt, löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf mit rother Farbe und beim Kochen oder Stehen scheidet sich ein bräunlich rother Niederschlag von pyrophosphors. Manganoxydnatron aus. Guajactinctur wird davon blau gefärbt, Indigolösung entfärbt, Quecksilber oxydirt. Die essigsaure Lösung des essigs. Manganoxyds verhält sich demnach wie Schönbein's (1) essigs. Manganhyperoxyd. Das feste essigs. Manganoxyd wird durch Wasser nach und nach dissociirt und bildet einen braunen fast schwarzen Niederschlag; wird es mit krystallisirter Oxalsäure versetzt und fügt man nach und nach Wasser hinzu, so bildet es eine braune Lösung, welche erst beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird; krystallisirte Weinsäure verhält sich ähnlich; in conc. Salpetersäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird aber bald trübe und scheidet einen braunschwarzen Niederschlag aus; mit conc. Schwefelsäure unter Abkühlung tropfenweise vermischt, entsteht eine tiefrothe Lösung, welche bald einen dunklen krystallinischen Niederschlag von Fremy's (2) saurem schwefelsaurem Manganoxyd $Mn_2(SO_4)_3 . SO_4H_2 . 8 H_2O$ absetzt; conc. Salzsäure löst es mit dunkelbrauner Farbe, Alkalien und Ammoniak zersetzen es vollständig, 95procentiger Weingeist wirkt bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar

(1) JB. f. 1858, 188. — (2) JB. f. 1876, 248.

sicht, beim Kochen zersetzend ein; mit Schwefelammonium bildet sich alsbald rothgelbes Schwefelmangan, das beim Erwärmen gelbgrün wird. An der Luft hält sich das trockene Acetat ganz gut, beim Erhitzen verliert es bis zu 59,2 Proc. an Gewicht. *Normales phosphors. Manganoxyd* $Mn_2(PO_4)_2 . 2H_2O$ bildet sich durch Erhitzen einer Lösung von Manganiacetat in Eisessig mit Orthophosphorsäure als licht grünlichgrauer Niederschlag, wahrscheinlich identisch mit der von Laspeyres (1) erhaltenen Verbindung. Dasselbe läfst sich leicht durch Versetzen einer auf 100° erhitzten Lösung reiner Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge Wasser mit einer concentrirten Lösung von Manganonitrat erhalten. Es löst sich in überschüssiger geschmolzener Orthoposphorsäure, und läfst man die gesättigte Lösung 24 Stunden bei 170 bis 190° stehen, so scheidet sich oft ein penseefarbiger Niederschlag eines *Pyrophosphats* $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$ aus; erhitzt man längere Zeit bis auf 220°, so bildet sich ein schönes rothes krystallinisches Salz. *Arsens. Manganoxyd* $Mn_2(AsO_4)_2 . 2H_2O$ wird wie das Phosphat dargestellt und bildet ein graues dunkleres Pulver. *Pyrophosphors. Manganoxydnatron* $Mn_2Na_2(P_2O_7)_2 . 10H_2O$ läfst sich aus dem Manganiacetat durch Versetzen mit überschüssigem pyrophosphors. Natron erhalten; es kann auch aus der dunklen Lösung, welche man durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dem geglühten Manganoxyd erhält, dargestellt werden, indem man diese Lösung unmittelbar nach ihrer Bildung in überschüssige Natriumpyrophosphatlösung filtrirt. Man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich der Körper beim Stehen absetzt. Das trockene Salz bildet ein röthliches Krystallpulver, das leicht Krystallwasser verliert. Es ist hervorzuheben, dafs diese Verbindung auch mit der salzsauren Lösung des *Manganhyperoxyds* dargestellt werden kann, wodurch die Angabe von Pickering (2), dafs der Braunstein mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht $MnCl_4$, sondern Mn_2Cl_6 bildet, bestätigt wird. — In einem weiteren Abschnitt behandelt Er das Verhalten der Manganoxyde bei

(1) JB. f. 1877, 254. — (2) JB. f. 1879, 265.

hoher Temperatur und bestätigt Geuther's (1) Versuch, dafs bei hoher Weifsglühhitze *Manganhyperoxyd* bis zu Manganoxydul reducirt werden kann. Bei hohen Temperaturen ist somit das Manganoxydul das beständigste von allen Manganoxyden. Anderseits findet Er auch, dafs das Manganoxyduloxyd beim gelinden Erhitzen Sauerstoff aufnimmt und zum Theil in Manganhyperoxyd übergeht. Bezüglich des nach Otto's Methode dargestellten *Manganoxyduloxyds* findet Er, dafs dasselbe durch Trocknen bei 100° mit der Abgabe von Wasser noch Sauerstoff absorbirt. Er bestätigt ferner eine Angabe von H. Rose, dafs es beim Kochen mit Salmiaklösung angegriffen wird.

Nach A. Gorgeu (2) enthält das *schwefligsaure Manganoxydul* entweder 3 oder 1 Mol. Wasser. Das erstere krystallisirt in schief rhombischen Prismen und wird erhalten, wenn man eine concentrirte, mit schwefliger Säure gesättigte wässerige Lösung von Mangansulfit unter einer Natronhydrat enthaltenden Glocke verdunsten läfst, oder wenn man eine Mischung von überschüssiger verdünnter Manganchlorürlösung und ein alkalisches Sulfit sich selbst überläfst. Das letztere Salz darf nur nach und nach zugesetzt werden, und darf der Punkt, bei welchem der Niederschlag sich nicht mehr löst, nicht erreicht werden. Das *Mangansulfit*, $MnSO_3 . H_2O$, bildet sich immer, wenn die Fällung bei 100° oder darüber erfolgt. Dieses Salz ist sehr unbeständig und wandelt sich in Berührung mit der Mutterlauge rasch in das wasserreichere Salz um. Auf unglasirtem Porcellan getrocknet, zeigt es eine rosenrothe Farbe; es verliert sein Wasser erst oberhalb 150°. Das in der Kälte erhaltene wasserreichere Salz besitzt eine etwas hellere Farbe. Es ist sehr wenig löslich in Wasser (1 : 10000 in der Kälte, 1 : 5000 in der Wärme), etwas leichter in concentrirten Lösungen der Mangansalze, in kohlensäurehaltigem (1 : 1000) und leicht in schweflige Säure haltigem Wasser (15 bis 17 : 100). Das krystallisirte Sulfit oxydirt sich langsam an trockener, schneller

(1) JB. f. 1865, 226. — (2) Compt. rend. **66**, 341.

an gewöhnlicher und sehr rasch in sehr feuchter Luft zu Sulfat, ohne Auftreten von Manganhyperoxyd; dafür aber entsteht etwas freie Schwefelsäure und Thiosulfat. Chlor, Brom und Jod oxydiren es gleichfalls rasch zu Sulfat. Durch kochendes Wasser erleidet es keine Veränderung. Für sich erhitzt, beginnt es sein Krystallwasser gegen 70° zu verlieren, darüber oxydirt es sich ziemlich rasch; zuerst geröstet, dann zur Rothgluth erhitzt, hinterbleibt nur Manganoxydoxydul; bei Abschluſs der Luft erhitzt wird schweflige Säure entwickelt und es hinterbleibt ein Gemenge von Mangansulfat, -sulfür und -oxydul gemäſs der Gleichung : $8 MnSO_3 = 3 MnSO_4 + MnS + 4 MnO + 4 SO_2$. Mit den alkalischen Sulfiten vereinigt es sich zu Doppelsalzen, von denen Er (1) bis jetzt folgende untersucht hat. *Kaliummangansulfit*, $K_2SO_3 . MnSO_3$, entsteht, wenn man eine Lösung von Kaliumsulfit (15 bis 20 procentige) mit schwefliger Säure sättigt, darin 3 bis 4 Proc. Mangansulfit auflöst und dann die Mischung unter einer Glocke mit Natriumhydrat sich selbst überläſst. Nach einiger Zeit scheiden sich hexagonale Tafeln mit scharfen oder abgestumpften Kanten ab; die Mutterlauge giebt beim Erhitzen auf dem Wasserbad gewöhnlich nochmals eine Krystallisation desselben Salzes unter der Form regelmäſsiger sechsseitiger Sterne, manchmal aber auch lange feine Nädelchen von *Kaliumdimangansulfit*, $K_2SO_3 . 2 MnSO_3$. Diese Doppelsulfite besitzen eine schwach röthliche Farbe und zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser aus. Die Krystalle des ersten Sulfits können 24 Stunden lang mit Wasser in Berührung bleiben, ohne daſs die Kanten angegriffen scheinen; auch kochendes Wasser wirkt nur langsam darauf ein. Gegen Hitze verhalten sie sich wie ein Gemenge der beiden Sulfite. *Ammoniummangansulfit*, $(NH_4)_2SO_3 . MnSO_3$, läſst sich wie das Kaliumsalz oder besser durch Erhitzen der mit schwefliger Säure gesättigten Lösung der gemischten Sulfite auf dem Wasserbad erhalten. Es bildet gröſsere regelmäſsige sechsseitige perlmutterglänzende Tafeln von groſser Beständig-

(1) Compt. rend. **86**, 876.

keit. *Natriummangansulfit*, $NaSO_3 . MnSO_3 . H_2O$, erhält man am sichersten, wenn man eine 20 procentige Manganchlorürlösung in eine kalt gesättigte, etwas Disulfit enthaltende und auf 80° erwärmte Natriumsulfitlösung eingiefst, bis der Niederschlag sich nur noch schwierig löst, worauf schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des Doppelsalzes in Form monokliner Prismen erfolgt, die man noch heifs zwischen porösen Thonplatten trocknen mufs, um die Einwirkung der Mutterlauge nach dem Erkalten zu vermeiden. Wendet man eine mit einem halben Vol. Wasser verdünnte Natriumsulfitlösung an, so erhält man ein anderes krystallisirtes Doppelsalz, $Na_2SO_3 . 4 MnSO_3$, welches durch Wasser nicht verändert wird. Auf das erstere Salz ist heifses Wasser gleichfalls ohne Einflufs, während kaltes Wasser es in wenigen Minuten vollständig zersetzt. Man kann diese Zersetzung unter dem Mikroskop verfolgen; die langen Prismen verschwinden und an deren Stelle erscheinen die gut ausgebildeten Krystalle des Mangansulfits $MnSO_3 . 3 H_2O$. Diese Einwirkung des Wassers ist mit der auf das wasserärmere Mangansulfit, $MnSO_3 . H_2O$, identisch, was Ihn veranlafst in diesem Natriumdoppelsulfit dieses 1 Mol. Wasser enthaltende Mangansulfit anzunehmen.

Nach G. Scurati-Manzoni (1) wirkt *schwefligsaure Thonerde auf Manganoxydhydrat* in der Weise ein, dafs sich lösliches Mangansulfat und Thonerdehydrat bildet, eine Reaction, die man ebenso für Zwecke der *Färberei* verwerthen kann, wie die analoge des Zinnchlorürs auf Manganihydroxyd (Bildung von Manganchlorür und Zinnsäure, welche als Mordant auf der Faser zurückbleibt).

Nach N. W. Thomas (2) entspricht die Zusammensetzung des *bors. Mangans* der Formel MnB_4O_7.

Fr. Stolba (3) hat das krystallisirte *Kieselfluormangan* $MnSiF_6 . 6 H_2O$ näher untersucht. Man erhält dasselbe entweder durch Auflösen von Mangancarbonat in etwas überschüs-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 567. — (2) Am. Chem. J. **4**, 358. — (3) Chem. Centr. 1883, 292.

siger Kieselflufssäure und Abdampfen in der Platinschale, wobei der von Zeit zu Zeit sich ausscheidende gallertartige Niederschlag abfiltrirt wird, oder durch doppelte Umsetzung von Mangansulfat mit Kieselfluorbaryum. Ist die Lösung bis zum Krystallhäutchen eingedampft, so läfst man unter Umrühren rasch erkalten und saugt das erhaltene Krystallmehl von der Mutterlauge ab. Die gröfseren Krystalle, welche beim langsamen Abkühlen entstehen, enthalten gewöhnlich viel Mutterlauge eingeschlossen. Beim freiwilligen Verdunsten der kalt gesättigten Lösung erhält man mitunter sehr grofse rosenrothe Krystalle des hexagonalen Systems (sechsseitige, von einem Rhomboëder geschlossene Säulen) und vom spec. Gewicht 1,9038 bei 17,5°. Bei dieser Temperatur lösen sich 100 Thle. Salz in 71,4 Thle. Wasser zu einer Salzlösung von der Dichte 1,44825. In heifsem Wasser ist das Salz viel leichter, in Weingeist um so weniger löslich, je mehr Alkohol dieser enthält; durch Abdampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure wird es vollständig zersetzt. Bei Luftzutritt langsam erhitzt, entweicht das Wasser sowie Fluorsilicium, und der Rückstand besteht schliefslich aus Manganoxyduloxyd. Wird es auf 200° erhitzt, so hinterbleiben 31,6 Proc. Fluormangan. Durch neutrale Kalium- oder Natriumsalze wird es vollständig unter Bildung von Alkalisilicofluorid zersetzt.

H. Moissan (1) hat die blaue Verbindung, welche durch Einwirkung der *Chromsäure auf Wasserstoffhyperoxyd* entsteht (2), näher untersucht. Bringt man die Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, wie man sie durch Einwirkung reiner Salzsäure auf Baryumhyperoxyd erhält, mit einer 5procentigen Lösung von Kaliumdichromat und ganz reinem alkoholfreiem Aether bei einer Temperatur von 0° zusammen, so erhält man leicht einen blau gefärbten Aether, welcher ungefähr 0,5 Proc. Chrom enthält. Derselbe läfst sich durch geschmolzenes Chlorcalcium entwässern und sich im Eiswasser 6 bis 8 Stunden aufbewahren, ohne dafs sich der Gehalt an Chrom vermindert; erst am folgenden Tag

(1) Compt. rend. 97, 96. — (2) Barreswil, JB. f. 1847 und 1848, 418.

erscheint der Aether nur noch schwach gefärbt, indem gleichzeitig ein Niederschlag von Chromsäure sich an den Wänden der Röhre abscheidet. Eine verdünntere Lösung hält sich besser als eine concentrirtere. Verdampft man bei — 20° mittelst der Luftpumpe den Aether in einer langen Glasröhre, so sieht man tiefindigblaue ölige Tropfen an den Wänden der Röhre herabfliefsen und sich am Boden zu einem schwer fliefsenden Liquidum ansammeln. Nach dem Verdunsten des Aethers kann dieses Liquidum einige Zeit in der Kältemischung aufbewahrt werden. Es besitzt eine gewisse Zähigkeit und eine tiefblaue Farbe; mit Natrium entwickelt es Wasserstoff. Wieder in Aether gelöst, entsteht eine der ursprünglichen ähnliche blaue Lösung. Sowie sich jedoch die Temperatur erhöht, entwickeln sich Gasblasen, und in weniger als 10 Minuten ist die Zersetzung unter Rücklassung von Chromsäure beendet. Alle Versuche, diese Verbindung durch directe Oxydation der Chromsäure zu erhalten, waren vergeblich. Durch Ozon konnte sie auf keine Weise erhalten werden. Bei der Elektrolyse entstand sie nur, wenn sich Wasserstoffhyperoxyd bildete. Dabei darf man nicht vergessen, dafs Wasser diese Verbindung leicht zerstört. Säuren und Basen zersetzen die blaue ätherische Lösung sofort unter Entwicklung von Sauerstoff. 10 ccm dieser Lösung, in welchen eine, einem Gewicht von 0,058 g Chromoxyd entsprechende Menge Chrom enthalten war, gaben 9,25 ccm Sauerstoff, während die Verbindung Cr_2O_7 nur 4,22 ccm für dieselbe Menge Chromoxyd hätte geben sollen, und dieser Ueberschufs wurde bei zahlreichen anderen Versuchen constant wahrgenommen. Auch mit reinem Wasserstoffhyperoxyd und reiner Chromsäure entstand eine intentiv blau gefärbte Verbindung. Dieselbe konnte nach den vorhergehenden Analysen entweder nur die Verbindung CrO_4 oder eine Verbindung der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd $CrO_3 . H_2O_2$ sein. Mit dieser letzteren Annahme stimmen auch die Eigenschaften dieser Verbindung am besten überein. Die blaue ätherische Lösung zersetzt sich mit Phosphorsäure und allen wasserentziehenden Körpern unter Sauerstoffentwicklung. Säuren und Basen zerstören sie sofort. Bleihyperoxyd,

Kohle und Manganhyperoxyd rufen eine heftige Entwicklung von Sauerstoff hervor, desgleichen, nur weniger heftig, Mennige und Quecksilberoxyd. Natrium zerstört sie unter Bildung eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff; sie bleicht auch die Haut ähnlich wie Wasserstoffhyperoxyd. Wird reiner Aether mit Wasserstoffhyperoxyd geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und bei — 20° im Vacuum verdampft, so erhält man, wenn man den geringen Rückstand mit Natriumamalgam zusammenbringt, nur Spuren von Wasserstoff, dagegen lieferte der Rückstand, den man mit 10 ccm der blauen Lösung unter den gleichen Bedingungen erhält, 8 ccm reinen Wasserstoff. Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, dafs die blaue Färbung nicht einer der Ueberosmiumsäure analog zusammengesetzten *Ueberchromsäure* CrO_4, sondern einer *Verbindung der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd* $CrO_3 . H_2O_2$ zukommt.

Ch. Taquet (1) erhielt durch Zusatz von Kaliumselenit K_2SeO_3 zu einer siedenden Chromchloridlösung *selenigs. Chromoxyd* als hellgrünen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cr_2(SeO_3)_3$. Dasselbe löst sich in heifser concentrirter Salzsäure, wenig oder gar nicht in Wasser und ein wenig in überschüssiger seleniger Säure. Bei Rothgluth wird es in Chromoxyd und selenige Säure zerlegt. Das Filtrat von diesem Niederschlag trübt sich nach einiger Zeit und man erhält aufs Neue einen Niederschlag des neutralen Chromselenits. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das neutrale Selenit erhält man ein *Chromdiselenit* in unregelmäfsigen Plättchen, welche kleiner und dunkelgrüner sind als die des entsprechenden Eisenselenits. Es ist unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren und wird beim Erhitzen zuerst in selenige Säure und Monoselenit, dann weiter in Chromoxyd zerlegt.

G. Krüss (2) hat ausführliche Untersuchungen über die *Schwefelverbindungen des Molybdäns* angestellt, besonders um durch den Nachweis von der Existenz eines Tetrasulfids die wichtige Frage der höchsten *Valenz* des Molybdäns zu ent-

(1) Compt. rend. **96**, 707; **97**, 1435. — (2) Ber. 1883, 2044.

scheiden. Das schon von Debray (1) und Bodenstab (2) beobachtete *Ammoniumorthooxysulfomolybdat* $(NH_4)_2MoO_2S_2$ läfst sich jederzeit in folgender Weise rein erhalten. 15 g molybdäns. Ammoniak $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 14 H_2O]$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und 25 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 zugesetzt, hierauf wird in die auf 6° abgekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 bis 20 Minuten fallen schöne goldgelbe Nadeln nieder, welche mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden können. Das *Kaliumorthooxysulfomolybdat* $K_2MoO_2S_2$ wird analog dem Ammoniumsalz dargestellt und krystallisirt in röthlich gelben Nadeln. Durch Einwirkung der Sulfhydrate auf die entsprechenden Sauerstoffsalze des Molybdäns entstehen eine Reihe amorpher Verbindungen, welche als Pyrooxysulfomolybdate aufgefafst werden können. *Primäres Ammoniumpyrooxysulfomolybdat* $Mo_2O_4S_3NH_4H$ bildet sich beim Versetzen der concentrirten Lösung von molybdäns. Ammoniak mit Ammoniumsulfhydrat bei circa 90° als feinvertheilter rothgelber Niederschlag, der auf Zusatz von Chlorammonium sich zu Flocken zusammenballt und beim Erhitzen im Stickstoffstrom Wasser verliert. *Natriumpyrooxysulfomolybdat* $Mo_2O_4S_3NaH$ wird durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf eine concentrirte Lösung von molybdäns. Natrium $Na_6Mo_7O_{24} . 22 H_2O$ als hellgelbes amorphes Pulver erhalten, das beim Trocknen rothbraun wird; das *Kaliumpyrooxysulfomolybdat* $Mo_2O_4S_3KH$ erhält man als citrongelben Niederschlag, wenn man eine concentrirte Lösung von K_2MoO_4 nahe der Siedetemperatur mit Kaliumsulfhydrat versetzt oder das Ammoniumsalz mit verdünnter Kalilauge behandelt. Aufser den genannten giebt es noch andere amorphe Oxysulfomolybdate, welche sich durch Schwerlöslichkeit der Kalium- und Natriumsalze auszeichnen. Die Sulfomolybdate sind nur von Berzelius beschrieben und nicht im reinen Zustand erhalten worden. Die in Wasser löslichen Sulfomolybdate, für welche Er den Namen Monosulfomolybdate vorschlägt,

(1) JB. f. 1858, 156. — (2) JB. f. 1859, 168.

werden in schönen Krystallen nach folgender Methode erhalten. 5 g. Ammoniummolybdat werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Ammoniak (0,94 spec. Gewicht) versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sie sich anfangs gelb, später tief roth färbt und nach einiger Zeit schön ausgebildete Krystalle von *Ammoniummonosulfomolybdat* $(NH_4)_2MoS_4$ ausscheidet. Nach K. Haushofer (1) sind es sehr dünntafelige, bis 3 cm grofse Krystalle des rhombischen Systems : a : b : c = 0,7845 : 1 : 0,5692; beobachtete Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P, $\infty\breve{P}2$, $\breve{P}\infty$, P. Das *Kaliummonosulfomolybdat* K_2MoS_4 wird analog durch Behandeln einer Lösung von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm Wasser und 50 ccm Kalilauge von 1,44 bis 1,48 spec. Gewicht mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es ist mit dem Ammoniumsalz isomorph und diesem sehr ähnlich, nur sind die Flächen P sehr schmal und das Prisma $\infty\breve{P}2$ fehlt ganz. Wendet man eine Kalilauge von höherer Concentration an, so erhält man daneben bezw. allein ein röthlich orangegelbes fein krystallisirtes Salz von *Kaliumdisulfomolybdat* $K_6Mo_2S_9$. Ein *Molybdäntetrasulfid* MoS_4 wird erhalten, wenn 10 g Molybdänsäure mit 4,799 g Kaliumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung zusammengeschmolzen werden, die Schmelze nach dem Erkalten gepulvert und in 50 ccm kochendem Wasser gelöst, sowie hierauf die Flüssigkeit bei circa 12° mit Schwefelwasserstoff übersättigt und so lange zum Sieden erhitzt wird, bis aufser einem schwarzen Pulver auch noch Krystalle aus der Lösung sich abscheiden. Letztere vermehren sich beim Erkalten und werden mit dem amorphen Rückstand (aus MoS_2 und MoS_3 bestehend) abfiltrirt und solange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis aus dem Filtrat durch Salzsäure kein MoS_3, sondern ein durchscheinend rothbrauner Niederschlag gefällt wird. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch heifses Wasser von Molybdändi- und -trisulfid getrennt und wird aus ihrer Lösung nach dem Erkalten das *Tetrasulfid* als voluminöser rothbrauner Niederschlag gefällt, der sich nach dem Waschen

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 378.

mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu schwärzlichen spröden Klümpchen zusammenzieht, welche beim Zerreiben ein zimmtbraunes Pulver geben. Die höchste *Valenz* des Molybdäns ist demnach gleich Acht anzunehmen.

Nach Debray (1) löst sich *Schwefelkupfer* in *alkalischen Sulfomolybdaten*. Digerirt man den aus Schwefelkupfer und Schwefelmolybdän bestehenden Niederschlag mit Ammoniumsulfhydrat, so erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Salzsäure einen schlecht filtrirenden röthlichen Niederschlag abscheidet. Derselbe giebt beim Rösten bei niederer Temperatur braunes *Kupfermolybdat*, welches bei Rothgluth schmilzt und krystallinisch erstarrt. Die Menge des Schwefelkupfers, welche sich in den alkalischen Sulfomolybdaten aufzulösen vermag, ist sehr beträchtlich, sie entspricht einem bestimmten *Kupfersulfomolybdat*. Man kann das letztere auch krystallisirt erhalten, wenn man molybdänsaures Ammoniak mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat versetzt und dann ein gleiches Volumen Schwefelammonium hinzusetzt, wobei sich der zunächst bildende Niederschlag sofort wieder löst. Die erhaltene dunkelrothe Lösung setzt beim Kochen zunächst nichts ab, nach einer gewissen Zeit bildet sich aber am Boden des Gefäſses ein reichlicher krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes von sulfomolybdäns. Kupfer und -Ammonium, der in Wasser etwas löslich ist und dasselbe roth färbt. Wie alle Sulfomolybdate ist es ein dichroistisches Salz, grün im reflectirten, roth im durchgehenden Licht.

O. v. d. Pfordten (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Reduction der Molybdänsäure durch ähnliche über die *Reduction der Wolframsäure* vervollständigt. Im allgemeinen findet die Reduction der Wolframsäure schwieriger statt; mit Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhält man nur blauschwarze trübe Flüssigkeiten, welche bei der Titration keine constanten

(1) Compt. rend. **96**, 1616. — (2) Ber. 1883, 508; ausführl. zugleich mit den früheren Untersuchungen Ann. Chem. **222**, 137. — (3) JB. f. 1881, 321 und 324, Anmerk.

Zahlen geben; mit stärkerer Salzsäure (am besten 27procentiger) und der genügenden Menge Zink wird die Lösung blau, dann schwarz, schwarzgrün und schliefslich rothbraun, und titrirt man jetzt die Lösung nach dem beim Molybdän beschriebenen Zimmermann'schen Verfahren, so erhält man genaue, auf *Wolframdioxyd* WO_2 stimmende Zahlen. Das Endproduct der Reduction der Wolframsäure auf nassem Wege durch Zink ist also das Dioxyd WO_2. — Die ausführliche Abhandlung enthält aufserdem noch theoretische Betrachtungen über die Stabilität der Oxyde der in die Nebengruppe der Ordnung des Sauerstoffs gehörenden Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, ferner eine Beschreibung der gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns und Wolframs, sowie eine auf die geschilderten Reductionsvorgänge gegründete mafsanalytische Bestimmung der beiden Elemente, auf welche jedoch hier nur verwiesen werden kann.

G. v. Knorre (1) hat eine sehr ausführliche Untersuchung von *Wolframverbindungen* veröffentlicht. Auf eine historische Einleitung und einen Abrifs der Methoden der Analyse folgt die Beschreibung einiger neuen *Wolframbronzen* und *wolframs.* und *metawolframs. Salze.* Von *Kaliumbronzen* existirt nur eine einzige von der Zusammensetzung $K_2W_4O_{12}$. Diese erhält man durch Reduction von geschmolzenem saurem wolframs. Kali durch Wasserstoff oder Leuchtgas oder durch Zinn. Sehr schön krystallisirte *Bronze* erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Gemisches $K_2O + 2\,WO_3$. Die Kaliumbronze steht ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den beiden Natriumbronzen $Na_2W_3O_9$ und $Na_2W_5O_{15}$, die prismatischen Krystalle besitzen eine röthlich violette, im gepulverten Zustand eine schön blaue Farbe. Unter Wasser nimmt sie einen viel röthlicheren Ton an. Durch Reduction von Mischungen saurer Natrium- und Kaliumwolframate werden *Kaliumnatriumwolframbronzen* erhalten. Reducirt man bei dunkler Rothgluth 1 Mol. $5K_2O . 12WO_3 . 11H_2O$ und 1 Mol. $5Na_2O . 12WO_3 . 28H_2O$ im

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 49 bis 98.

Wasserstoffstrom, so erhält man eine Bronze von prachtvoll dunkelpurpurrother Farbe; die Krystalle, scheinbar quadratische Prismen mit Endflächen, sind gröfser und schöner ausgebildet als die der Kaliumbronzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $5\,K_2W_4O_{12} + 2\,Na_4W_5O_{15}$. Bei einer wiederholten Darstellung wurde eine Bronze von der Zusammensetzung $3\,K_2W_4O_{12} + 2\,Na_2W_3O_9$ erhalten. *Saure Lithiumwolframate* liefern sowohl mit Wasserstoff reducirt als auch bei der Electrolyse keine Bronzen. Läfst man Zinn kurze Zeit auf das geschmolzene Gemisch $5\,Li_2O + 12\,WO_3$ einwirken, so entsteht ein blau gefärbter Körper, welcher wesentlich als $Li_2W_5O_{12}$ zu betrachten ist, aber auch noch etwas Natrium enthält. Schmilzt man das leicht rein zu erhaltende *saure Natriumwolframat*, dessen Zusammensetzung nach Ihm am wahrscheinlichsten durch die Formel $5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,28\,H_2O$ ausgedrückt wird, so findet folgende Zersetzung statt: $3\,(5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3) = 7\,Na_2W_4O_{13} + 8\,Na_2WO_4$. Laugt man jetzt mit Wasser aus, so gehen neben dem normalen Wolframat auch beträchtliche Mengen von Natriummetawolframat in Lösung; das von Scheibler (1) aus dem Auslaugewasser dargestellte Salz $2\,Na_2O\,.\,3\,WO_3\,.\,7\,H_2O$ mufs daher als ein Gemenge der beiden genannten Salze betrachtet werden. Wird das Natriumtetrawolframat $Na_2W_4O_{13}$ längere Zeit mit Wasser auf 135° erhitzt, so wird es fast vollständig gelöst, und in der Lösung befindet sich fast nur Natriummetawolframat; wird das Tetrawolframat vorher geglüht, so wird nur ein kleiner Theil gelöst und in der Lösung ist jetzt viel gewöhnliches wolframs. Salz, sowie im Rückstand das Salz der Formel $Na_2W_8O_{25}$ enthalten. Das Salz $Na_2W_4O_{13}$ war bisher das einzige, das durch Schmelzen eines sauren Wolframats erhalten wurde. Schmilzt man das Gemenge $Na_2O + 2\,WO_3$, so erhält man nach dem Erkalten eine Masse, die fast nur aus langen nadelförmigen Krystallen von *Natriumdiwolframat* $Na_2W_2O_7$ besteht. Schmilzt man ein Gemisch von $Na_2WO_4 + 2\,WO_3$, so ist nach dem Erkalten die Oberfläche von stark

(1) JB. f. 1860, 154; f. 1861, 214.

glänzenden Schüppchen oder Blättchen von *Natriumpentawolframat* $Na_2W_5O_{16}$ bedeckt; erhitzt man dieses Salz mit Wasser auf 150°, so löst sich nur ein kleiner Theil und in der Lösung läßt sich Wolframsäure und Metawolframsäure nachweisen. Schmilzt man metawolframs. Natrium oder das Salz $Na_2W_4O_{13}$ in bedeckter Platinschale, so erhält man beim Erkalten eine aus stark glänzenden Schüppchen und Blättchen bestehende Krystallmasse, aus welcher sich beim Auslaugen mit Wasser beträchtliche Quantitäten von gewöhnlichem wolframs. Natron auflöst, während Schüppchen und Blättchen des *Natriumoctowolframats* $Na_2W_8O_{25}$ zurückbleiben. Das von Lefort (1) beschriebene *Natriumdiwolframat* konnte Er nicht erhalten. Als Er ganz genau nach dessen Angaben verfuhr, krystallisirte immer das parawolframs. Natrium $5Na_2O . 12WO_3 . 28H_2O$ heraus. Desgleichen scheint Ihm auch die Existenz von Lefort's Triwolframaten zweifelhaft. Das *Kaliumparawolframat*, dem Er wie Scheibler (2) und Marignac (3) die Formel $5K_2O . 12WO_3 . 11H_2O$ beilegt, erleidet durch Schmelzen folgende Zersetzung: $9(5K_2O . 12WO_3) = 7(5K_2O . 14WO_3) + 10K_2WO_4$. Das Salz $5K_2O . 14WO_3$ ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem, wahrscheinlich weil es zersetzt wird, merklich löslich. Bei der Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$ scheiden sich an der Kathode schöne blaue, roth schimmernde Prismen (anscheinend hexagonale Säulen mit Endfläche) aus, welche durch mehrmalige Behandlung mit Kaliumcarbonat und Säure von der bläulich gefärbten Grundmasse befreit, ein homogenes glänzendes schwarzblaues bis dunkel stahlgraues Product zeigen, das keine Bronze, sondern ein Wolframat von der Zusammensetzung $K_2W_8O_{25}$ ist, dessen Färbung wahrscheinlich von einer geringfügigen Reduction herrührt. Durch Elektrolyse von $2K_2O + 7WO_3$ sowie durch Zusammenschmelzen der Kaliumwolframbronze mit $2K_2O + 7WO_3$ erhält man anscheinend dasselbe Product. Schmilzt man $5LiCO_3 + 12WO_3$ zusammen und extrahirt mit Wasser das lösliche Wolframat, so bleiben glänzende nadel-

(1) JB. f. 1876, 271. — (2) JB. f. 1861, 214. — (3) JB. f. 1862, 143.

förmige Prismen von *Lithiumtetrawolframat* $Li_2W_4O_{13}$ zurück. Läfst man Zinn auf das geschmolzene Salz $Li_2O + 2WO_3$ einwirken, so wird ein silbergraues amorphes Pulver von der Zusammensetzung $2Li_2O . SnO_2 . 6WO_3$ (?) erzeugt, das man als ein Doppelsalz von *Lithiumhexawolframat* $Li_2W_6O_{19}$ und *Lithiumstannat* auffassen kann. Aeufserlich ähnliche, aber nicht näher untersuchte Verbindungen werden durch Einwirkung von Zinn auf $2Li_2O + 3WO_3$, $2K_2O + 3WO_3$ und $2Na_2O + 3WO_3$ erhalten. Aus dem bisherigen ergiebt sich als weiteres wichtiges Resultat, dafs die sauren Wolframate durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in *Metawolframate* übergeführt werden.

W. Gibbs (1) hat in der weiteren Verfolgung Seiner (2) Untersuchungen über *complexe Säuren* dieses Gebiet aufserordentlich vergröfsert, indem Er nachgewiesen hat, dafs an die Stelle des *Phosphors* und *Arsens* auch *Vanadin* und *Antimon* und wahrscheinlich ebenso *Niob* und *Tantal* treten können. Er hat ferner gezeigt, dafs statt der Pentoxyde R_2O_5 auch die Trioxyde P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 und wahrscheinlich V_2O_3 sich mit *Wolframsäure* und *Molybdänsäure* verbinden können. So ist die Formel des *phosphorigmolybdäns. Ammoniums* $24MoO_3 . 2P_2O_3 . 4(NH_4)_2O . 20H_2O$. Diese Verbindungen gehen durch Oxydation in Salze, welche die höheren Oxyde R_2O_5 enthalten, über. Selbst die unterphosphorige Säure ist fähig, derartige Doppelverbindungen zu bilden. Ein von Ihm erhaltenes *unterphosphorigmolybdäns. Ammonium* hat die Formel $8MoO_3 . 2(PO_2H_3) . 2(NH_4)_2O . 2H_2O$; das *unterphosphorigwolframs. Kalium* die Formel $18WO_3 . 6(PO_2H_3) . 4K_2O . 7H_2O$. Die Constitution dieser vier Klassen von Säuren legt die Möglichkeit nahe, neue Reihen von Säuren darzustellen, in welchen Methyl und andere organische Radicale an Stelle der in diesen Säuren mit Phosphor verbundenen Wasserstoffatome getreten sind, und wieder andere, in welchen neben dem Ersatz des

(1) Proc. Am. Acad. 18, 232; Am. Chem. J. 4, 377; 5, 361, 391; im Ausz. Chem. News 48, 155. — (2) JB. f. 1882, 324; f. 1881, 281; f. 1880, 351.

Wasserstoffs der Phosphor durch Arsen und möglicherweise durch Antimon und andere Elemente vertreten ist. Gut charakterisirte und schön krystallisirte *Vanadiummolybdate* und *-wolframate* lassen sich ebenfalls erhalten, wenn Vanadiumpentoxyd in molybdäns. resp. wolframs. Alkalien aufgelöst wird, oder wenn vanadins. Salze mit molybdän- oder wolframs. Salzen zusammen erhitzt werden, oder wenn in vanadins. Ammonium Molybdänsäure oder Wolframsäure aufgelöst wird. Dargestellt wurden bis jetzt von den *Vanadiummolybdaten* : $6\,MoO_3 . V_2O_5 . 2\,(NH_4)_2O . 5\,H_2O$, citronengelbe octaëdrische Krystalle; $16\,MoO_3 . 2\,V_2O_5 . 5\,BaO . 29\,H_2O$, körnige gelbe Krystalle; $18\,MoO_3 . V_2O_5 . 8\,(NH_4)_2O . 15\,H_2O$, tafelförmige hellgrüne Krystalle; von *Vanadiumwolframsäuren* die freien Säuren $10\,WO_3 . V_2O_5 . 6\,H_2O . 16\,H_2O$, schwefelgelbe krystallinische Masse, und $18\,WO_3 . V_2O_5 . 6\,H_2O . 30\,H_2O$, schöne krystallinische Nadeln, sowie das *Ammoniumsalz* $5\,WO_3 . V_2O_5 . 4\,(NH_4)_2O . 13\,H_2O$, orangegelbe Krusten. Verbindungen, in welchen zu gleicher Zeit zwei verschiedene Oxyde R_2O_5, z. B. P_2O_5 und V_2O_5 vorkommen, existiren ebenfalls in grofser Menge. Beispiele solcher Salze sind folgende : $14\,MO_3 . 8\,V_2O_5 . P_2O_5 . 8\,(NH_4)_2O . 50\,H_2O$, tief rubinrothe octaëdrische Krystalle; $48\,MoO_3 . V_2O_5 . 2\,P_2O_5 . 7\,(NH_4)_2O . 30\,H_2O$, tief orangerother krystallinischer Niederschlag; $60\,WO_3 . 3\,P_2O_5 . V_2O_5 . 10\,(NH_4)_2O . 60\,H_2O$, citronengelber krystallinischer Niederschlag; $16\,WO_3 . 3\,V_2O_5 . P_2O_5 . 5\,(NH_4)_2O . 37\,H_2O$, granatrothe octaëdrische Krystalle; $60\,WO_3 . 3\,P_2O_5 . 2\,V_2O_5 . 18\,BaO . 114\,H_2O$, octaëdrische morgenrothe Krystalle; $18\,WO_3 . 4\,V_2O_5 . 3\,P_2O_5 . 8\,K_2O . 32\,H_2O$, orangerother krystallinischer Niederschlag; $7\,WO_3 . V_2O_5 . P_2O_5 . 3\,K_2O . 11\,H_2O$, braune körnige Krystalle. Es ist ferner theoretisch denkbar, dafs Doppelsalze existiren, welche neben R_2O_5 noch Oxyde R_2O_3 enthalten. Auch Verbindungen, in welchen neben *Phosphor-* und *Vanadinpentoxyd* noch *Vanadintetroxyd* VO_2 vorkommen, sind von Ihm dargestellt worden, wie : $28\,MoO_3 . 4\,V_2O_5 . VO_2 . 11\,(NH_4)_2O . 20\,H_2O$, körnige grüngelbe Krystalle; $30\,MoO_3 . 2\,V_2O_5 . 3\,VO_2 . 14\,BaO . 48\,H_2O$, hellgelber, wenig löslicher, körniger Niederschlag; $12\,WO_3 . 2\,V_2O_5 . 3\,VO_2$.

$6 Na_2O . 43 H_2O$, krystallisirt aus seiner syrupartigen Lösung in orangerothen, anscheinend triklinen Krystallen; $12 WO_3 . 2 V_2O_5 . 3 VO_2 . 6 (NH_4)_2O . 12 H_2O$, dunkelrothe Octaëder; $12 WO_3 . 2 V_2O_5 . 3 VO_2 . 6 Ag_2O . 8 H_2O$, schöner scharlachrother Niederschlag; $60 WO_3 . 3 P_2O_5 . V_2O_5 . VO_2 . 18 BaO . 150 H_2O$, dunkelgrüne reguläre Octaëder.

D. Klein (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Borwolframsäuren* ausführlicher veröffentlicht. — Derselbe (3) theilt ferner neue Beobachtungen über *Borwolframate* mit. Wird das durch Kochen von *Kaliumpentametaborat*, $B_5O_{10}KH_4 . 2 H_2O$, mit einem gleichen Gewicht Wolframsäurehydrat erhaltene und schon früher beschriebene *Kaliumborduodeciwolframat*, $12 WoO_3 . B_2O_3 . 2 H_2O . 2 K_2O . 16 H_2O$, mit Chlorbaryum versetzt, so erhält man ein *Doppelsalz*, $12 WoO_3 . B_2O_3 . 3 BaO . K_2O . 28 H_2O$, und nicht, wie Er (4) früher angegeben hatte, ein Baryumboroduodeciwolframat. Aus der Mutterlauge des Dikaliumborduodeciwolframats konnte Er ein in rechtwinkeligen Tafeln krystallisirendes *Tetrakaliumborduodeciwolframat*, $12 WoO_3 . B_2O_3 . 4 K_2O . 21 H_2O$ erhalten. Die durch Zersetzung des unlöslichen Quecksilberoxydulsalzes frei gemachte Borduodeciwolframsäure läfst sich durch Eindampfen in der Wärme nur bis zu einer gewissen Grenze concentriren; sie verwandelt sich dann in die Wolframborsäure, $9 WoO_3 . B_2O_3 . 2 H_2O . 22 H_2O$, unter Abscheidung von Wolframsäurehydrat. Durch Einwirkung von Borsäure auf parawolframs. Ammonium erhält man eine sehr dichte Mutterlauge, welche beim Eindampfen fortwährend Ammoniak verliert und beim Erkalten zwei Arten von Krystallen (schiefe Prismen und eine zuckerartige Masse) giebt, die noch näher untersucht werden sollen. Eine fünfte Art von Borwolframaten erhält man, wenn man eine concentrirte Lösung von parawolframs. Natrium mit $^3/_4$ seines Gewichts Borsäure kocht und nach einer Reihe

(1) Ann. chim. phys. [5] **28**, 350. — (2) JB. f. 1880, 349; f. 1881, 288. — (3) Compt. rend. **96**, 1054; Bull. soc. chim. [2] **39**, 581. — (4) JB. f. 1880, 349.

von Krystallisationen die sehr dichte Mutterlauge mit einer heißen gesättigten Chlorbaryumlösung im Ueberschuſs versetzt, wobei sich ein Salz in anscheinend orthorhombischen Prismen, die sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen lassen, absetzt. Es ist wahrscheinlich ein *Baryumbordeciwolframat*, $10\,WoO_3 . B_2O_3 . 2\,BaO . 20\,H_2O$. Mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, erleidet es eine beginnende Zersetzung : es scheiden sich 1,5 Proc. Wolframsäure ab und es entsteht ein lösliches, noch nicht untersuchtes Salz. Mit reinem Chlorbaryum und kochender Salzsäure wird es in das schon früher (1) beschriebene Baryumwolframborat $9\,WoO_3 . B_2O_3 . 2\,BaO$ übergeführt.

J. T. Savory (2) empfahl zur Darstellung von *Uranylnitrat* aus Uranrückständen das zur Austreibung von Ammoniak geglühte Uranylphosphat in starker Salpetersäure zu lösen, dann in kleinen Portionen grob gekörntes Zinn zuzusetzen und auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen; das alle Phosphorsäure enthaltende Zinnoxyd wird dann zerbröckelt und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht sowie die filtrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Soll *Uranylacetat* dargestellt werden, so wird die Lösung des Uranylnitrats bis zur Trockne verdampft und mäſsig erhitzt, bis keine Dämpfe mehr fortgehen. Das zurückbleibende Uranyloxyd wird dann in warmer Essigsäure gelöst und durch Eindampfen krystallisirt.

A. Smithells (3) untersuchte die *Fluorverbindungen des Urans.* Fluorwasserstoffsäure wirkt auf das grüne Uranoxyd Ur_3O_8, entgegen den Angaben von Ditte (4), ohne Entwickelung von Wasserstoff ein, unter Bildung eines grünen Pulvers und einer gelben Lösung. Das grüne Pulver, welches sich schwer durch Auswaschen von anhängender Fluſssäure befreien läſst, ist *Urantetrafluorid*, UrF_4, wie schon Bolton (5), und nicht ein Oxyfluorid, UrO_2F_2, wie es Ditte (4) angenommen hatte. Uranfluorid ist in Wasser unlöslich, wird kaum von verdünnten und sehr schwer von concentrirten Säuren angegriffen.

(1) JB. f. 1881, 288. — (2) Chem. News 48, 251. — (3) Chem. Soc. J. 43, 125. — (4) JB. f. 1880, 353. — (5) JB. f. 1866, 209.

Wie schon Ditte beobachtet hatte, wird beim Erhitzen desselben im geschlossenen Tiegel ein weifses krystallinisches Sublimat erhalten, dessen Darstellung in gröfserer Menge mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, da andere Gefäfse als von Platin ausgeschlossen sind und da zu seiner Entstehung eine beschränkte Menge Sauerstoff nothwendig ist. Dieser weifse krystallinische Körper ist *α-Uranoxyfluorid*, UO_2F_2; er ist sehr hygroskopisch und löst sich sehr leicht in Wasser mit gelber Farbe; beim Erhitzen an der Luft wird er allmählich in das grüne Uranoxyduloxyd, U_3O_8, umgewandelt. Mit Fluorkalium liefert er quadratische Prismen von *basischem Kaliumuranoxyfluorid* (1), $UO_2F_2 . 3 KF$. Ein isomeres *β-Uranoxyfluorid* erhält man, wenn man die bei der Einwirkung von Flufssäure auf das grüne Uranoxyd entstehende gelbe Lösung durch Abdampfen von der überschüssigen Flufssäure befreit. Man erhält so eine hellgelbe seifenartige Masse, und nur einmal beim Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk konnte eine halbkrystallinische Masse erhalten werden, welche getrocknet ihrer Zusammensetzung nach am besten mit der Formel UO_2F_2 übereinstimmte. Beim Erhitzen wird dieses Salz auch wie das grüne Fluorid in U_3O_8 verwandelt und giebt auch mit Fluorkalium dasselbe Kaliumuranoxyfluorid. Die von Ditte (2) durch Zusammenschmelzen von Uranoxyduloxyd U_3O_8 mit alkalischen Fluoriden erhaltenen *Uranoxyfluoride* von der Zusammensetzung $UO_2F_2 . 4 MF$ enthalten nach Ihm gar kein Fluor, sondern sie sind wahrscheinlich identisch mit den von Zimmermann (3) beschriebenen krystallisirten Uranaten. Auch die von Ditte (2) durch Anwendung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium erhaltenen Verbindungen $UOF_4 . 4 MF . x H_2O$ konnte Er nicht darstellen. Läfst man, wenn die Masse gerade geschmolzen ist, erkalten, so nimmt sie eine schöne grüne Farbe an und beim Auslaugen mit Wasser entsteht eine gelbe Lösung, während das grüne unlösliche Urantetrafluorid hinterbleibt. Fährt man dagegen mit

(1) Vgl. Baker, JB. f. 1879, 185. — (2) JB. f. 1880, 358. — (3) JB. f. 1882, 327; f. 1881, 292.

dem Schmelzen fort, so verändert sich die grüne Farbe in Gelb und bei nachfolgender Behandlung mit Wasser löst sie sich ganz auf; bei weiterem Erhitzen wird die Farbe orangegelb und schliesslich enthält die Schmelze die krystallisirten Uranate, wie sie durch Einwirkung des normalen Fluorkaliums auf U_3O_8 resultiren. Die gelben, durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhaltenen Lösungen geben beim Eindampfen die quadratischen Krystalle des basischen Kaliumuranoxyfluorids (oben). In einer Nachschrift macht Er noch darauf aufmerksam, dafs auch die von Ditte (1) gemachten Angaben über die Zusammensetzung der von Diesem erhaltenen *krystallisirten Uranate* gegenüber den durch Genauigkeit der Analysen ausgezeichneten Untersuchungen von Zimmermann (2) über denselben Gegenstand wenig Vertrauen verdienen.

G. André (3) hat einige *ammoniakalische Bromide und Oxybromide des Zinks* dargestellt. Sättigt man eine mäfsig concentrirte Lösung von Bromammonium in der Siedhitze mit Zinkoxyd, so erhält man beim Erkalten aus feinen weifsen Nadeln gebildete Warzen von der Zusammensetzung $3 ZnBr_2 . 6 NH_3 . H_2O$. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickeln sie wenig Wasser und Ammoniak, durch Wasser, besonders siedendes, werden sie unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt. In einer Röhre mit etwas Wasser auf 200° erhitzt bildet sich ein Haufen sehr glänzender und leichter Schüppchen von der Zusammensetzung $ZnBr_2 . 3 ZnO . 2 NH_3 . 5 H_2O$. Die von Rammelsberg (4) durch Auflösen von *Zinkbromid* in Ammoniak dargestellte und für wasserfrei gehaltene Verbindung hat nach Ihm die Zusammensetzung $ZnBr_2 . 2 NH_3 . H_2O$. Löst man nach und nach das Zinkbromid in nicht erwärmtem Ammoniak auf, so erhält man beim Verdunsten eine Verbindung $3 ZnBr_2 . 8 NH_3 . 2 H_2O$. Läfst man Ammoniakgas durch eine concentrirte Lösung von Zinkbromid bis zur Wiederlösung des entstandenen Nieder-

(1) JB. f. 1882, 330. — (2) JB. f. 1881, 292; f. 1882, 327. — (3) Compt. rend. **96**, 703; Bull. soc. chim. [2] **39**, 398. — (4) Ann. Phys. [1] **55**, 240.

schlags hindurchstreichen, so erhält man nach dem Verdunsten feine Nadeln der Verbindung $3\,ZnBr_2 . 10\,NH_3 . H_2O$. Alle diese Körper sind durch Wasser sehr veränderlich. Löst man Zinkbromid in stark erkaltetem Ammoniak, leitet Ammoniakgas bis zur Bildung eines reichlichen krystallinischen Niederschlags ein und erhitzt gelinde bis zur Wiederlösung desselben, so erhält man nach dem Erkalten glänzende voluminöse Krystalle, welche ihren Glanz verlieren, sobald sie nicht mehr in einer Ammoniakgasatmosphäre sich befinden. Ihre Zusammensetzung ist $2\,ZnBr_2 . 10\,NH_3$. An der Luft bedecken sie sich mit einer weifsen Haut und riechen stark nach Ammoniak. — Die *Oxybromide des Zinks* lassen sich wie die Oxychloride darstellen. Erhitzt man eine concentrirte Lösung von Bromzink mit Zinkoxyd, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung perlmutterglänzende Plättchen von der Zusammensetzung $ZnBr_2 . 4\,ZnO . 13\,H_2O$ ab; eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung, $ZnBr_2 . 4\,ZnO . 19\,H_2O$, erhielt Er durch Fällen von Bromzink mit einer ungenügenden Menge Ammoniak. Erhitzt man 100 g Bromzink mit 30 g Zinkoxyd und giefst dazu eine concentrirte Lösung von Bromammonium bis zur vollständigen Lösung des Oxyds, so erhält man ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $ZnBr_2 . 4\,ZnO . 10\,H_2O$, das durch Waschen mit Wasser in die Verbindung $ZnBr_2 . 6\,ZnO . 35\,H_2O$ übergeführt wird, und erhitzt man eine concentrirte, mit Zinkoxyd versetzte Lösung von Bromzink in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200°, so erhält man kleine glänzende Krystalle von der Formel $ZnBr_2 . 5\,ZnO . 6\,H_2O$.

F. W. Clarke und E. A. Kebler (1) haben nachgewiesen, dafs das *Cadmiumjodid* in zwei verschiedenen Modificationen auftritt. Die eine mit dem spec. Gewicht 5,644 bildet sich, wenn Jod mit Cadmium für sich oder unter Wasser erhitzt wird, oder wenn Cadmiumsulfat und Jodkalium zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen wird. Es ist ein weifses Salz, welches sich nicht merkbar verändert,

(1) Am. Chem. J. **5**, 235; Chem. News **48**, 297.

wenn man es bis auf 250° erhitzt. Die andere Modification vom mittleren spec. Gewicht 4,626 entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf metallisches Cadmium unter noch nicht genügend aufgeklärten Bedingungen; sie ist etwas bräunlich gefärbt und verliert schon beim Erhitzen an Gewicht, indem sie sich unter Verlust von Jod in ein Oxyjodid umwandelt. Dabei vergröfsert sie ihr spec. Gewicht, indem sie zum Theil in die erste Modification übergeht. *Quecksilberjodid* löst sich in einer heifsen Lösung des Cadmiumjodids auf; beim Erkalten scheidet sich das erstere zum Theil wieder unverändert aus, beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man jedoch goldfarbige Blättchen, welche aus Alkohol umkrystallisirbar sind und der Zusammensetzung $CdJ_2 . 3 HgJ_2$ entsprechen. Beim *Zinkjodid* und *Wismuthjodid* konnten Sie bis jetzt keine derartigen isomeren Modificationen beobachten.

H. Klinger (1) theilte einige Versuche über *basische Doppelsalze* mit. Wird *Cadmiumoxyd* in *Bleinitrat* einerseits oder *Bleioxyd* in *Cadmiumnitrat* andererseits eingetragen, so erhält man neben unlöslichen basischen Salzen *basisches Bleinitrat*, $Pb(OH)NO_3$. War Bleioxydhydrat in heifse Cadmiumnitratlösung eingetragen worden, so krystallisirte nach dem basischen Bleinitrat gewöhnlich noch *basisches Cadmiumnitrat* heraus. Dieses letztere Salz erhält man jedoch leichter durch vorsichtiges Erhitzen von Cadmiumnitrat, oder durch Auflösen von Cadmiumoxydhydrat in einer heifsen Cadmiumnitratlösung. Es krystallisirt in irisirenden, scheinbar rhombischen Täfelchen, die mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet eine atlasglänzende Krystallmasse, $Cd(OH)NO_3 . H_2O$, bilden, welche bei 130° das Krystallwasser verliert. Basische Doppelsalze, welche zwei verschiedene Metallatome enthalten, lassen sich durch Eintragen von *Quecksilber-* oder *Bleioxyd* in *Calciumchlorid* oder *-nitrat* erhalten. Eine zum Sieden erhitzte kaltgesättigte Chlorcalciumlösung nimmt Quecksilberoxyd in reichlicher Menge auf, doch scheidet sich nach dem Erkalten nur wenig krystallisirtes

(1) Ber. 1883, 997.

Salz aus. Verdünnt man jedoch die Lösung mit Wasser oder arbeitet man gleich von Anfang an mit verdünnten Lösungen, so erhält man glänzende farblose Täfelchen von *basisch Quecksilber-Calciumchlorid*, $CaCl_2 . 2HgO . 4H_2O$. Bei 110° verliert dieses ca. 2 Mol. H_2O und wird erst bei 175 bis 180° wasserfrei; durch Wasser wird es sofort zersetzt, indem Chlorcalcium und wenig Quecksilberchlorid in Lösung gehen und eine rothe, Quecksilber, Calcium und Chlor enthaltende Substanz zurückbleibt. In Salzsäure löst es sich nur schwierig. Beim Glühen hinterbleibt ein Gemenge von Kalk und Chlorcalcium.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) wiesen nach, daſs *schwammiges Blei* keine reducirende Wirkung auf *Kaliumchlorat* ausübt; bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure wird langsam Chlorkalium gebildet. *Kaliumnitrat* wird durch Bleischwamm rasch zu Kaliumnitrit reducirt; Wärme beschleunigt, Gegenwart von Schwefelsäure verzögert diese Reaction. Daneben entsteht eine kleine Menge Ammoniak, besonders bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure.

A. Geuther (2) hat die gelbe und rothe Modification des *Bleioxyds* näher untersucht. Beide lassen sich sowohl auf trockenem als auch nassem Wege erhalten. Das *gelbe Bleioxyd* entsteht, als die bei höherer Temperatur allein beständige Modification, wenn das rothe bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt wird. Krystallisirt läſst es sich erhalten, wenn in 5 Thle. geschmolzenes Kalihydrat 1 Thl. Bleihydroxyd eingetragen und so lange erhitzt wird, bis alles sich gelöst hat. Nur in der Mitte der Masse, wo die Abkühlung langsam von statten ging, findet sich gleichzeitig rothes krystallisirtes Oxyd. Auf nassem Wege erhält man es durch Eingieſsen einer siedend heiſsen Bleilösung in eine gleichfalls siedende, mäſsig überschüssige Natronlauge (1 Thl. NaOH auf 5 Thle. H_2O). Auch mittelst Ammoniak läſst es sich erhalten, wenn man auf eine 80° warme Lösung des dreibasischen Bleiacetats überschüssiges wässeriges Ammoniak einwirken läſst. Sehr schöne groſse durchsichtige Krystallblätter von starkem Glanz und rein gelber Farbe erhält man,

(1) Chem. Soc. J. **43**, 347. — (2) Ann. Chem. **219**, 56.

wenn man zu einer Lösung von 7 Thln. Kalihydrat in 14 Thln. Wasser, welche im Silbertiegel bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt sind, 1 Thl. gepulvertes Bleihydroxyd einträgt. Das *rothe Bleioxyd* erhält man durch Erwärmen des Bleihydroxyds auf 150° als gelbrothes Pulver; in schönen granatrothen Krystallen, wenn man die Lösung des Hydroxyds in 5 Thln. schmelzendem Kalihydrat sehr langsam erkalten läfst. Auf nassem Wege entsteht es, wenn man zu einer bei 110° siedenden Natronlauge (1 Thl. NaOH und 2 Thle. H_2O) überschüssiges Bleihydroxyd giebt und so lange im Sieden erhält, bis das zuerst enstandene gelbe Oxyd sich in rothes verwandelt hat; mit einer Natronlauge vom Siedepunkt 130° (3 Thle. NaOH und 4 Thle. H_2O) geht die Umwandlung in das rothe rascher vor sich. Das gelbe Bleioxyd besitzt eine schwefelgelbe Farbe, hat das spec. Gewicht 9,28 bis 9,36, zeigt Krystalle, die dem rhombischen System angehören (1), es verändert durch Druck oder anhaltendes Reiben seine Farbe wesentlich und wird dunkler und gelbroth, beim Erwärmen auf 200° bleibt das gelbe Oxyd ganz unverändert, auf 280 bis 300° erhitzt, wird es oberflächlich bräunlich durch Bildung von etwas Superoxyd. Das rothe Bleioxyd ist von dunkelmennigrother, eisenoxydrother oder hellgranatrother Farbe, je nachdem es ein feineres mehr unkrystallisirbares, oder ein dichtes, kleinkrystallinisches Pulver, oder grofsblätterige Krystalle darstellt. Sein spec. Gewicht ist 8,74 bis 9,125. Nach einer krystallographischen Untersuchung von O. Lüdecke sind die Täfelchen von senkrecht auf einander stehenden Flächen begrenzt, so dafs gewöhnlich eine Combination von 0 P und ∞P des tetragonalen Systems vorliegt; an sehr wenigen Krystallen findet sich noch ∞P∞ und eine stumpfe Pyramide. Manche Krystalle zeigen auch angewachsene Krystalle von hexagonalem Bleihyperoxyd. Das rothe Bleioxyd verändert beim Reiben seine Farbe nicht wesentlich, beim Erhitzen bis 200° bleibt es unverändert, bei 280 bis 300° wird es etwas feuriger, gelblicher roth. Das Bleioxyd ist somit dimorph, als gelbes Bleioxyd rhombisch, als rothes tetragonal. Diese beiden Modificationen lassen sich aus

(1) Nordenskiöld, JB. f. 1861, 279.

dem sechsbasischen Bleinitrat auf dieselbe Weise erhalten. Das *sechsbasische Bleinitrat* erhält man am besten, wenn man eine Bleinitratlösung in etwa die doppelte Menge kalten wässerigen Ammoniaks, als zur Umsetzung nöthig ist, unter Umschütteln einfliefsen läfst. Es besitzt im getrockneten Zustand die Zusammensetzung Pb_3NO_6H = HO–Pb–O–Pb–O–Pb–O–NO_2, durch Erhitzen auf 170° verliert es Wasser und geht in die Verbindung $Pb_6N_2O_{11}$ = O_2N–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–Pb–O–NO_2 über. Zersetzt man nun das wasserstoffhaltige sowie das wasserstofffreie basische Nitrat durch dieselbe Natronlauge, so erhält man im ersten Falle gelbes, im zweiten Falle rothes Bleioxyd. Daraus scheint hervorzugehen, dafs dem *gelben Bleioxyd* die Formel Pb_3O_3 resp. m(Pb_3O_3), dem *rothen* Bleioxyd die Formel Pb_6O_6 resp. m(Pb_6O_6) zukommt, und dafs somit die Dimorphie des Bleioxyds in einer *Polymerie* zu suchen ist. — Läfst man auf die Lösung des Bleioxyds in geschmolzenem Kalihydrat Luft einwirken, so bilden sich helltombakbraune sechsseitige Täfelchen von *Bleihyperoxydkali*. Leitet man auf die Oberfläche der Bleioxydkali-Schmelze Sauerstoffgas, so scheidet sich eine dunkle krystallinische Substanz aus und bald wird der Tiegelinhalt mehr oder weniger fest. Diese Krystalle, welche nach O. Lüdecke hexagonale Täfelchen der Combination 0P, ∞P und ∞P2 zuweilen auch P zeigen, entsprechen sehr nahe der Formel PbO_3K_2 resp. $PbO_3(K_2,Pb)$.

A. Ditte (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung der *Alkalien auf Bleioxyd und Bleisalze* ausführlicher mitgetheilt.

G. André (3) hat durch Auflösen von *Chlorblei* in *Chlorammoniumlösungen* verschiedene Doppelverbindungen der beiden Salze dargestellt. Eine kalt gesättigte Lösung von Chlorammonium, mit Chlorblei kochend gesättigt, giebt beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $PbCl_2 . 9NH_4Cl . 1^1/_2 H_2O$. Nimmt man eine heifse gesättigte

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 122. — (2) JB. f. 1882, 337. — (3) Compt. rend. **96**, 435, 1502; Bull. soc. chim. [2] **40**, 14.

Lösung des Chlorammoniums (200 Thle. NH_4Cl und gleichviel Wasser) und löst darin ca. 90 Thle. Chlorblei, so erhält man nach dem Erkalten einen reichlichen Niederschlag perlmutterglänzender Blättchen von der Zusammensetzung $2\,PbCl_2 . 11\,NH_4Cl . 3^1/_2\,H_2O$. Auf ähnliche Weise läfst sich auch ein Doppelsalz $2\,PbCl_2 . 9\,NH_4Cl . 2^1/_2\,H_2O$ erhalten. Löst man in einer Lösung von 200 g Chlorammonium in 400 g Wasser 50 g Bleioxyd auf, so erhält man einen sehr harten und fest anhaftenden Niederschlag $PbCl_2 . 18\,NH_4Cl . 4\,H_2O$. Bei länger dauerndem Erhitzen entsteht ein krystallisirter Körper $PbCl_2 . 10\,NH_4Cl . H_2O$. Giefst man die Lösung des Bleioxyds in Chlorammonium in einen grofsen Ueberschufs kalten Wassers, so erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher aus einem *Oxychlorid* von der Formel Pb_2OCl_2 besteht. Nimmt man eine noch concentrirtere Lösung von Chlorammonium (gleiche Theile Salz und Wasser) und löst darin, jedoch ohne bis zum Kochen zu erhitzen, nach und nach Bleioxyd, so setzt sich nach dem Decantiren der krystallisirte Körper $PbCl_2 . 6\,NH_4Cl . H_2O$ ab, welcher wie die beiden anderen auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen durch kaltes Wasser unter Abscheidung eines amorphen Niederschlags von $Pb_2OCl_2 . H_2O$ zersetzt wird. Die von diesem Oxychlorid abfiltrirte Lösung giebt nach der Concentration kleine glänzende glimmerartige Blättchen von der Zusammensetzung $2\,PbCl_2 . NH_4Cl . 3\,H_2O$. Erhitzt man das ursprüngliche Salz $PbCl_2 . 6\,NH_4Cl . H_2O$ mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200°, so erhält man schöne weifse Nadeln, welche nach ihrer Zusammensetzung dem Oxychlorid $Pb_2OCl_2 . H_2O$ entsprechen. Giefst man ein wenig von der Mutterlauge des Salzes $PbCl_2 . 6\,NH_4Cl . H_2O$ in überschüssiges Wasser, so entsteht ein weifser Niederschlag, und erhitzt man nun das Ganze 5 Stunden lang auf 200°, so erhält man feine glänzende Nädelchen von der Zusammensetzung $PbO . 2\,PbCl_2 . 2\,H_2O$. Behandelt man in gleicher Weise die mittelst Bleichlorid und Chlorammonium entstandenen Doppelverbindungen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man nur Bleichlorid, kein Oxychlorid. Es scheint daraus hervorzugehen,

dafs die mittelst Bleioxyd dargestellten Verbindungen schon eine kleine Menge Bleioxychlorid enthalten. — Auf analoge Weise lassen sich auch *Doppelbromide des Blei's und Ammoniums* erhalten. Löst man Bromblei in Bromammonium auf, so erhält man kleine, sich rasch trübende Krystallwarzen von der Zusammensetzung 7 $PbBr_2$. 12 NH_4Br . 7 H_2O, nur beim Verdampfen der Mutterlauge kleine Blättchen von der Formel 2 $PbBr_2$. 14 NH_4Br . 3 H_2O, welche weniger veränderlich an der Luft sind. Digerirt man Bleioxyd mit Bromammoniumlösung, so erhält man stark adhärirende Krystallkrusten, welche in ihrer Zusammensetzung $PbBr_2$. 6 NH_4Br . H_2O dem analog gebildeten Chlorid entsprechen, und durch kaltes Wasser in ein amorphes *Oxybromid*, $PbBr_2$. PbO . 1$^1/_2$ H_2O, beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren in sehr feine Krystallnädelchen $PbBr_2$. PbO . 3 H_2O zersetzt werden, während die aus Bromblei gebildeten Doppelbromide bei der Zersetzung mit Wasser reines Bromblei abscheiden. Erhitzt man die Mutterlauge des Salzes $PbBr_2$. 6 NH_4Br . H_2O mit Wasser auf 200°, so erhält man die krystallisirte Verbindung $PbBr_2$. PbO . H_2O. Flüssiges Ammoniak wirkt auf festes Chlor- oder Bromblei auch bei 150° nicht ein.

A. Levallois (1) hat im Hinblick auf die Untersuchungen von Meunier (2) über die durch Schwefelmetalle verursachten Reductionen edler Metalle, die Einwirkung des *Schwefelblei's auf Metallchloride* näher untersucht. Reibt man fein gepulverten *Bleiglanz* und mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes *Quecksilberchlorid* zusammen, so tritt Erwärmung ein, einige Theile werden weifs und es kann sich Quecksilberchlorid verflüchtigen. Erhitzt man das so erhaltene Gemenge gelinde auf dem Sandbad, so wird es sofort weifs, und wäscht man den Ueberschufs des Quecksilberchlorids durch Alkohol aus, so hinterbleibt ein weifses Pulver, das sich am Licht schwärzt, mit Wasser sich zersetzt und mit starker Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich 3 PbS.

(1) Compt. rend. 96, 1666. — (2) JB. f. 1877, 1356.

$4 HgCl_2$. *Zinkchlorid* löst Schwefelblei bei etwa 200°; bei grofsem Ueberschufs des ersteren bildet sich eine weifse, porcellanartige, zerfliefsliche Masse, welche durch Waschen mit Alkohol von dem überschüssigen Zinkchlorid befreit, ein weifses Pulver von der Zusammensetzung PbS . $ZnCl_2$ zurückläfst, das auf Wasser geworfen gelb, hierauf schwarz wird. Setzt man zu dem geschmolzenen Gemenge von Chlorzink und Schwefelblei neue Mengen des letzteren, so erhält man gelbe und zuletzt schwarze Massen, welche nichts mehr an Alkohol oder Wasser abgeben. Man kann auch das Schwefelblei mit etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf das Metallchlorid bei 160° einwirken lassen; man erhält hierbei gewöhnlich zweierlei Producte, entweder solche die durch einfache Umsetzung, oder solche die durch Verbindung der auf einander wirkenden Körper entstanden sind. Die zu diesen Versuchen verwendeten Chlorüre waren *Chlormagnesium*, *Chloraluminium*, *Chlorzink*, *Eisenchlorid*, *Chlorsilber*, *Quecksilberchlorid*, *Zinnchlorür* und *-chlorid*, *Antimonchlorür*, *Goldchlorid* und *Platinchlorid*. Alle wirkten rasch auf das Schwefelblei ein. Silber- und Quecksilberchlorid gaben Chlorblei und Silber- resp. Quecksilbersulfid; Platinchlorid wurde bei einem Versuche entfärbt, bei einem anderen entstand ein Netz schöner gelber Nadeln. Die Chloride des Zinks, Eisens, Antimons, Zinns gaben reichliche Krystallisationen, in welchen man weder die in Reaction tretenden, noch die durch doppelte Zersetzung entstehenden Körper erkennen konnte. Nicht nur die Chloride wirken übrigens auf Schwefelblei ein, auch beim Erhitzen desselben mit Silbernitrat findet Umsetzung in Bleinitrat und Schwefelsilber statt.

J. Löwe (1) widerspricht einer Angabe von Soxhlet (2), wonach das von Ihm (3) dargestellte und zur Traubenzuckerbestimmung empfohlene *Kupferoxydhydrat* nicht beständig sein sollte, und hebt hervor, dafs ein von Ihm aufbewahrtes Prä-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 220. — (2) JB. f. 1880, 1011. — (3) JB. f. 1870, 1036.

parat noch nach 13 Jahren sich vollständig unzersetzt erhalten habe.

S. U. Pickering (1) hat die *basischen Kupfersulfate* untersucht und nachgewiesen, daſs deren nur zwei existiren. Das eine bildet sich in geringer Menge beim Kochen einer neutralen wässerigen Kupferlösung als grünlichblauer Niederschlag von der unveränderten Zusammensetzung $6\,CuO\,.\,2\,SO_3\,.\,5\,H_2O$; das andere von der Zusammensetzung $4\,CuO\,.\,SO_3\,.\,4\,H_2O$ entsteht beim Fällen von Kupfersulfat durch eine ungenügende Menge Kalihydrat, oder bei der Zersetzung des Kupfersulfats durch ein Acetat, sowie auch bei der Einwirkung des Kupfersulfats auf Kupferoxydhydrat. Beim Erhitzen des normalen Sulfats für sich läſst sich kein bestimmtes Salz erhalten und ebenso wird durch Verdünnung einer Lösung von Cuprammoniumsulfat ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung abgeschieden. Wie Derselbe (2) in einer späteren Mittheilung nachwies, wird aus einer concentrirten Lösung von *Cuprammoniumsulfat*, $CuSO_4\,.\,4\,NH_3$, beim Verdünnen mit verhältniſsmäſsig kleinen Wassermengen ein dunkelblauvioletter Niederschlag allmählich gebildet, welcher aus einem *basischen Cuprammoniumsulfat*, $CuSO_4\,.\,3\,CuO\,.\,2\,NH_3\,.\,5\,H_2O$, besteht. Bei Zusatz von mehr Wasser werden die Niederschläge immer heller gefärbt, voluminöser und ärmer an Ammoniak. Die ammoniakhaltigen Niederschläge werden auch durch Wasser zersetzt. Das basische Cuprammoniumsulfat wird durch trockene Kohlensäure wenig verändert, im feuchten Zustand wird es allmählich in das Carbonat umgewandelt. Durch Digestion mit kaltem Wasser wird es in Kupferoxyd und Ammoniumsulfat zersetzt.

J. Habermann (3) bestätigte die Bildung des *basischen Kupfersulfats*, $6\,CuO\,.\,2\,SO_3\,.\,5\,H_2O$, das man auch bei Einhaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse mittelst kohlens. Natrons erhalten kann. Auf ähnliche Weise lassen sich auch basische Sulfate des Kobalts, Nickels, Zinks und des Cadmiums erhalten,

(1) Chem. News **47**, 181. — (2) Chem. Soc. J. **43**, 336. — (3) Monatsh. Chem. **4**, 787.

welche jedoch keine mit der Kupferverbindung analoge Zusammensetzung besitzen.

W. Spring (1) hat im Anschluſs an die Beobachtung von Schulze (2) über colloïdales Antimonsufid auch das Vorkommen von *Kupfersulfid im Colloïdalzustande* constatirt. Eine Lösung desselben in reinem Wasser erhält man leicht, wenn man eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Kupfer als Sulfid herausgefällt ist, und den schwarzen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser während einiger Wochen durch Decantiren wäscht. Sobald im Waschwasser keine merkliche Quantität Ammoniumsulfat mehr vorhanden ist, geht das Sulfid allmählich in Lösung und man erhält schlieſslich eine schwarze Flüssigkeit, die eine kleine Fluorescenz ins Grüne zeigt; diese Lösung verträgt das Sieden ohne Zersetzung und hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad als schwarzer Firniſs; geringe Mengen von Salzlösungen bringen jedoch die Flüssigkeit zum raschen Gerinnen, besonders in der Wärme. Das gefällte Kupfersulfid büſst seine Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, schon beim Trocknen im Vacuum ein. Er bemerkte ferner, daſs das so bereitete trockene Kupfersulfid nicht eine schwarze, sondern eine schöne dunkelgrüne Farbe besitzt. Beim Comprimiren unter 6500 atm schweiſst es zu Blöcken zusammen, die einen tiefblauen metallischen Glanz besitzen. Endlich erwähnte Er, daſs das durch Behandeln von Manganoxydulhydrat mit unterchloriger Säure dargestellte *Manganhyperoxyd* nach vollständigem Auswaschen ebenfalls in eine tiefbraune Lösung übergeht. Auch *Antimontrioxyd* und *Zinnsulfid* zeigen ein ähnliches Verhalten.

L. T. Wright (3) bemerkt dazu, daſs Er den Colloïdalzustand des *Kupfersulfids* und des *Eisensulfids* schon früher (4) beobachtet habe.

(1) Ber. 1883, 1142; Chem. News 48, 101. — (2) Dieser JB. S. 412. — (3) Ber. 1883, 1448. — (4) Dieser JB. S. 362 und Chem. Soc. J. 43, 163.

P. Ebell (1) vergleicht das Verhalten von *Ultramarin hoher Vertheilung und Schlemmbarkeit* mit dem der *Metallsulfide im Colloïdalzustand*. Die Schlemmbarkeit des feinst gemahlenen Ultramarins wird wesentlich beeinflufst von der Gegenwart irgend welcher Salze; sie wird aufgehoben durch Natriumhydroxyd, Natriumsulfid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Calciumsulfat u. s. w. Es kann daher nur Condensations-Wasser oder von Salzen befreites zur Schlemmung benutzt werden. In solchen gut schlemmenden Ultramarinaufschlemmungen bleiben die feinsten Theile noch nach Monaten suspendirt; die Vertheilung des Ultramarins ist eine sehr hohe, bei 1200 facher Vergröfserung erkennt man unter dem Mikroskop nur Pünktchen, welche im durchgehenden Licht theils farblos, theils matt blau, im reflectirten Licht dagegen voll blau erscheinen. In 2 cm dicker Schicht ist in der durchsichtig erscheinenden Flüssigkeit eine Trübung nicht zu erkennen, sie filtrirt durch mehrere schwedische Filter unverändert hindurch und beim Verdampfen setzt sich das Ultramarin wie eine gelöste Anilinfarbe in glänzender Schicht an den Gefäfswandungen fest. Wird eine geringe Menge Salzlösung zugesetzt, so läfst sich ein käsiges Zusammenballen wahrnehmen und das Ultramarin setzt sich zu Boden. Dieser Vorgang läfst sich besonders gut unter dem Mikroskop wahrnehmen. Während sich in dem blauen Wassertropfen die Ultramarinpartikelchen gleichmäfsig vertheilen und in Ruhe befinden, wird durch Zusatz von etwas Salzlösung eine Bewegung veranlafst, die erst aufhört, wenn fünf, sechs oder mehr Körner sich aneinander gelagert haben. Durch Waschen mit reinem Wasser nimmt das unschlemmbar gewordene Ultramarin seine früheren Eigenschaften wieder an. Der ganze Vorgang scheint physikalischer Natur und auf die Aenderung der Benetzbarkeit von Ultramarin durch reines oder verunreinigtes Wasser zurückzuführen sein. Eine Analogie des Verhaltens des Ultramarins mit dem der Schwefelmetalle im Colloïdalzustand ist nicht zu verkennen und es wird die Frage berechtigt sein, ob das

(1) Ber. 1883, 2429.

Kupfersulfid u. s. w. sich wirklich in vollkommener Auflösung befindet oder ob es nur ein Zustand ganz besonderer Aufschlemmung in Folge der feinsten Vertheilung ist. Wie wenig man berechtigt ist eine durchsichtige Flüssigkeit, welche verschiedene Stoffe enthält, als völlige Auflösung anzusehen, tritt nirgends schärfer hervor als bei den *Gläsern*. Bei Seinen Untersuchungen über den Kupferrubin hat Er (1) den Beweis erbracht, daſs die Metalle Gold, Silber, Kupfer, Blei vom schmelzenden Glase aufgelöst und beim raschen Abkühlen in diesem Zustand fixirt bleiben. Es fehlt den gelösten Metallen an Zeit, in einen anderen Molekularzustand überzugehen; die Gläser erscheinen durchsichtig farblos. Werden jedoch dieselben einer ganz geringen Erweichung ausgesetzt, so findet, da die erweichte Glasmasse eine Bewegung der gelösten Metalle zuläſst, eine Vergröſserung des Moleküls statt und von den vorher farblosen Gläsern geht das *Goldglas* in violettroth, das *Kupferglas* in hochroth, das *Silberglas* in gelb und das *Bleiglas* in schwarz über; die Gläser bleiben noch durchsichtig und selbst unter dem schärfsten Mikroskop lassen sich Ausscheidungen nicht finden. Durch Verrückung der Abscheidungsbedingungen lassen sich jedoch die Metalle in verschiedener Vertheilung und Gröſse gewinnen, wodurch dem Glase ein ganz anderes Aussehen und Verhalten gegeben wird.

J. Löwe (2) empfahl zur Darstellung von *reinem arsenfreiem Wismuth*, das käufliche Metall in Salpetersäure zu lösen, von dem unlöslichen Rückstand abzufiltriren, das Filtrat mit so viel Wasser zu verdünnen, als es ohne eintretende Trübung geschehen kann, und dann mit so viel Natronlauge zu versetzen, bis alles Wismuth als Hydrat ausgefällt ist. Man fügt nun ein gleiches oder anderthalbfaches Volum Lauge hinzu und gieſst unter Umschwenken nach und nach zu dem Niederschlag so lange syrupdickes *Glycerin*, bis völlige Lösung des Wismuthhydrats erfolgt ist, während andere das Wismuth begleitende Metalle, wie Nickel, Eisen u. a., hierbei ungelöst zurückbleiben. Der Lösung

(1) JB. f. 1874, 1336. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1883, 498.

setzt man einige Tropfen kohlens. Natron zu, läßt 12 Stunden lang zu Klärung stehen, filtrirt ab, versetzt danach das alkalische Filtrat mit reinem Traubenzucker (dem Gewicht nach das vier- bis fünffache des aufgelösten Metalls) und läßt an einem mäßig warmen dunklen Orte stehen, wodurch sich zunächst das Silber und Kupfer als Metall resp. als Oxydul ausscheiden, filtrirt abermals und erhitzt die Lösung in einem gesättigten Kochsalzbad, wodurch alles Wismuth in Form eines grauen, sich leicht absetzenden Schlammes ausgefällt wird. Man gießt nun die braune geklärte Flüssigkeit vorsichtig ab, wäscht den Schlamm anfangs mit etwas natronhaltigem, zuletzt mit reinem Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt ist, sodann mit etwas schwefelsäurehaltigem, sowie schließlich mit heißem reinem Wasser aus, trocknet und schmilzt das Metall in einem mit Ruß bedeckten Tiegel nieder. Mit diesem so dargestellten *Wismuth* hat Er eine *Atomgewichts*bestimmung durch Ueberführung in das Oxyd ausgeführt. Er findet :

207,144 und 207,516; Mittel 207,330 (O = 15,96);
oder 207,663 „ 208,036; Mittel 207,845 (O = 16,00).

Metschersky (1) hat versucht durch Zusammenschmelzen von Wismuthoxyd, Baryt und Kaliumchlorat *Baryumsalze der Wismuthsäure* zu erhalten, aber ohne Erfolg, denn die möglicherweise gebildeten Salze zersetzen sich sofort unter Entwicklung von Sauerstoff, sobald man die geschmolzene Masse mit Wasser übergießt; die dabei erhaltenen Niederschläge sind schwarz bis braun oder roth und enthalten mehr Sauerstoff als die verschiedenen Verbindungen des Wismuthoxyds mit Baryt. Mit *Kalk* und *Magnesia* konnten unter den geschilderten Bedingungen keine höheren Oxyde erhalten werden. Die mit Baryt erhaltenen Producte geben, wenn sie mit Wasser keinen Sauerstoff mehr entwickeln, auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd neuen Sauerstoff ab. Das gleiche ist der Fall durch Berührung mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorat. Durch Schmelzen mit Salpeter anstatt Kaliumchlorat erhält man sauer-

(1) Bull. soc. chim. [2] 39, 507 (Corresp.).

stoffreichere Producte, doch mufs man einen Ueberschufs von Baryt vermeiden. Ein auf diese Weise erhaltener Niederschlag entsprach der Zusammensetzung $14 BaO . 5 Bi_2O_5 . BiO_2 . 3 H_2O$.

A. Ditte (1) hat die Einwirkung der *Salzsäure auf Zinnsulfür* näher untersucht. Trockener Chlorwasserstoff greift das Zinnsulfür bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, erst beim Erhitzen bildet sich Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür und zwar um so rascher, je höher die Temperatur steigt. Man hat $\frac{SnS}{2} + HCl = \frac{Sn}{2}Cl + H\frac{S}{2} + (40,2 + 2,3 - 22 - Q)$ cal. Damit diese Reaction möglich ist, genügt es, dafs die Bildungswärme Q des Zinnsulfürs kleiner ist als 20,5 cal, was sicherlich der Fall ist. Betrachtet man die Einwirkung der gelösten Chlorwassserstoffsäure auf wasserfreies Zinnsulfür $\frac{SnS}{2} + HCl$ (gelöst) $= \frac{Sn}{2}Cl$ (gelöst) $+ H\frac{S}{2}$ (gelöst) $+ (40,6 + 4,6 - 39,3 - Q)$ cal, so sieht man, dafs sie möglich ist, selbst mit Hülfe einer sehr verdünnten Säure, wenn die Wärmemenge Q kleiner ist als 5,3 cal. Thatsächlich kann verdünnte Salzsäure krystallisirtes Zinnsulfür angreifen, aber die Concentration der Säure spielt eine grofse Rolle dabei. Die Einwirkung beginnt bei einer Säure mit 8,3 Proc. HCl. Bei überschüssigem Zinnsulfür bildet sich Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand unter ziemlich complicirten Umständen her, den Er genauer untersuchte. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür, so hat der entstehende Niederschlag nicht immer das gleiche Aussehen; bald kann man das braune Sulfür, bald aber braunrothe, glimmerartig schillernde Blättchen erhalten. Diese letzteren bilden sich besonders leicht, wenn man in eine mit Zinnchlorür gesättigte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet; sie bestehen aus einem *Chlorosulfid*, welches sowohl durch überschüssigen Schwefelwasserstoff als auch durch Wasser zersetzt wird. Seine Bil-

(1) Compt. rend. 97, 42.

dungswärme liegt wahrscheinlich zwischen der des Zinnchlorürs und des Zinnsulfids; der Grad der mehr oder weniger vollständigen Zersetzung durch Wasser kommt bei der Herstellung des Gleichgewichts in Betracht. Bringt man Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Zinnsulfür zusammen, oder leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff in die Lösung von *Zinnchlorür*, so verlaufen die Reactionen gerade wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bleisulfat. Am Ende einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand her : man findet für jede Temperatur eine begrenzte Menge von Schwefelsäure und Salzsäure, fähig gegenüber dem Bleichlorid und -sulfat sich das Gleichgewicht zu halten. Das Gleiche ist hier für den Schwefelwasserstoff und die Salzsäure der Fall, welche sich im Gleichgewicht gegenüber dem Zinnchlorür und -sulfür halten. Vergleicht man anstatt der Mengen der beiden Säuren, welche die Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand einschliefst, das Verhältnifs zwischen Salzsäure und Zinnchlorür, so findet man, dafs für jede Menge Salzsäure zwei sehr verschiedene Mengen Chlorür möglich sind. Diese auf den ersten Blick sonderbare Thatsache erklärt sich durch den Umstand, dafs die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in dem Mafse abnimmt, als der Gehalt der Flüssigkeit an Chlorür zunimmt. Einerseits greift eine schwach salzsaure Lösung nur wenig das Zinnsulfür an, indem sich wenig Schwefelwasserstoff, der sich in der Flüssigkeit ohne sie zu sättigen auflöst, und wenig Zinnchlorür bildet. Andererseits kann, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung des Zinnchlorürs einleitet, der letztere von der Flüssigkeit fast nicht gelöst werden; es bildet sich Zinnsulfür und zu gleicher Zeit etwas freie Salzsäure, welche fähig ist, der kleinen Menge Schwefelwasserstoff, die in der Lösung gelöst enthalten ist, das Gleichgewicht zu halten. Führt man nun die beiden Versuche so aus, dafs die Menge des Schwefelwasserstoffs die gleiche ist, so werden auch die Mengen der Salzsäure dieselben sein, während die Mengen des Zinnchlorürs sehr verschieden sind. Er hat ferner noch untersucht, ob sich in sehr sauren Lösungen nicht ein Chlorhydrat des Zinn-

chlorürs bilde. Diefs ist jedoch nicht der Fall. Läfst man einen Strom von Salzsäuregas auf die Krystalle des *Zinnchlorürs* $SnCl_2 . 2H_2O$ einwirken, so schmelzen sie und geben eine saure Lösung des Chlorürs und ein neues *Hydrat* $SnCl_2 . H_2O$. Endlich spielt die Temperatur eine sehr grofse Rolle : eine Salzsäure, welche in der Kälte auf Zinnsulfür nicht einwirkt, greift es beim Erwärmen an; da die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs um so geringer ist, je höher die Temperatur der Flüssigkeit, so ist dieser Einflufs der Temperatur auf die Bedingungen des Gleichgewichts leicht verständlich. Das *Zinnsulfürhydrat* wird von verdünnter Salzsäure noch leichter als Zinnsulfür angegriffen. Schon eine einprocentige Salzsäure wirkt in der Kälte darauf ein. Die Producte sind dieselben und das Gleichgewicht stellt sich unter ganz analogen Bedingungen her. Das *Zinnselenür* verhält sich genau wie das Sulfür, das *Zinntellurür*, das von trockener Salzsäure in der Hitze gelöst wird, wird von wässeriger, selbst concentrirter Salzsäure nicht angegriffen.

Derselbe (1) machte Angaben über einige Eigenschaften des *Schwefel-, Selen- und Tellurzinns.* Das *Zinnsulfür*, SnS, erhält man durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinnfeilen mit Schwefel als eine Masse von blätterigem glänzenden Bruch, welche man durch Sublimation in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrom bei lebhafter Rothgluth reinigen kann. Das sublimirte Sulfür zeigt am häufigsten die Form dünner glänzender Rauten mit einem Winkel von nahe 90°, es besitzt einen schönen bläulichen, dem Bleiglanz ähnlichen metallischen Glanz, ist weich und zerreiblich, sein Bruch blätterig und glänzend, sein Pulver abfärbend wie Graphit, es schmilzt bei Rothgluth; beim Erstarren im Tiegel dehnt es sich so stark aus, dafs er dadurch zerspringt. Bei lebhafter Rothgluth entwickelt es reichliche grüne Dämpfe, sein spec. Gewicht bei 0° ist 5,0802. Seine Bildung vollzieht sich ohne beträchtliche Wärmeentwicklung, auch dissociirt sich sein Dampf etwas unter dem Einflufs der Wärme. In der That bildet sich beim Erhitzen im Wasserstoff-

(1) Compt. rend. 96, 1790.

strom stets etwas Schwefelwasserstoff, der um so reichlicher wird, je höher die Temperatur steigt, während im Schiffchen etwas metallisches Zinn zurückbleibt. Diese Erscheinung ist nicht durch eine reducirende Wirkung des Wassserstoffs auf das Sulfür zu erklären, im Gegentheil wird der Schwefelwasserstoff leicht durch geschmolzenes Zinn zersetzt, sondern sie beruht auf einer *Dissociation* des Dampfes, wobei der frei gewordene Schwefel mit dem Wasserstoff sich verbinden kann.—*Zinnselenür*, SnSe. Im Verhältniſs ihrer Atomgewichte verbinden sich Zinnfeile und pulverisirtes *Selen*, sobald das letztere schmilzt, unter beträchtlicher Wärme- und Lichtentwicklung zu einer metallischen Masse, welche bei heller Rothgluth schmilzt und einen schwach grünen Dampf giebt. Das destillirte Selenür bildet dem Sulfür ganz ähnliche Krystalle von bläulichem Metallglanz; seine Dissociation im Wasserstoff ist viel geringer als die des Sulfürs. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 6,179.—*Zinntellurür*, SnTe. Die Verbindung des Tellurs mit Zinn findet wie die des Selens, wenn das erstere schmilzt, unter Feuererscheinung statt. Es entsteht eine graue trübe pulverige Masse, welche im Wasserstoffstrom zur Weiſsgluth erhitzt grüne Dämpfe entwickelt und langsam destillirt. Die sublimirten Krystalle haben ein grauweiſses metallisches Aussehen, körnigen Bruch und sind unzersetzbar in der Hitze. Das spec. Gewicht bei 0° ist 6,478.

Derselbe (1) beschrieb einige krystallisirte *zinnsaure Salze*. *Calciumstannat*, $SnO_2 . CaO . 5 H_2O$. Gieſst man eine Lösung von Kaliumstannat in überschüssige Chlorcalciumlösung, so erhält man einen weiſsen gallertartigen Niederschlag, welcher sich bei 100° unter Volumabnahme in gut ausgebildete farblose durchsichtige würfelartige Kryställchen verwandelt. Dieselbe Verbindung, nur wasserfrei, erhält man beim mehrstündigen Erhitzen einer Mischung von Zinnsäure mit Chlorcalcium und etwas Kalk. Nach dem Waschen der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure hinterbleiben kleine durchsichtige Krystalle in der Form von Würfeln oder Octaëdern, welche kaum von

(1) Compt. rend. **96**, 701.

Säuren und geschmolzenem Natriumcarbonat angegriffen werden. Ersetzt man in dem vorliegenden Falle den Kalk durch Chlorammonium, um die Bildung jeder Spur von freiem Kalk zu vermeiden, so erhält man feine durchsichtige Nadeln von reiner *Zinnsäure*. *Strontiumstannat*, $2SnO_2 . 3SrO . 10H_2O$. Der gallertartige Niederschlag, welcher sich beim Zusammenbringen von Kaliumstannat mit einem Strontiumsalz bildet, verwandelt sich nach mehrtägigem Stehen in farrenkrautartige, aus kleinen spitzigen glänzenden durchsichtigen Rhomboëdern zusammengesetzte Krystalle. Das *Baryumstannat*, $SnO_2 . 2BaO . 10H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen; das *Nickelstannat*, $SnO_2 . NiO . 5H_2O$, mit Hülfe einer ammoniakalischen Nickellösung, die man so lange mit Kaliumstannat versetzt, bis der Niederschlag zu verschwinden aufhört, zu erhalten, bildet kleine würfelförmige hellgrüne durchsichtige Krystalle; das *Kobaltstannat*, $SnO_2 . CoO . 6H_2O$, kleine rosenrothe, das *Zinkstannat*, $2SnO_2 . 3ZnO . 10H_2O$, farblose durchsichtige, das *Silberstannat*, $SnO_2 . Ag_2O$, kleine farblose, das *Kupferstannat*, $SnO_2 . CuO . 4H_2O$, hellblaue Krystalle. Die letzteren Salze erhält man am besten durch Verdunstenlassen ihrer ammoniakalischen Lösungen unter einer Glocke neben Schwefelsäure. Läfst man die Krystalle des Kupferstannats in ihrer stark ammoniakalischen Mutterlauge längere Zeit liegen, so verwandeln sie sich in dunkelblaue, durchsichtige, viel gröfsere Krystalle von der Zusammensetzung $SnO_2 . CuO . (NH_4)_2O . 2H_2O$. Die beschriebenen Stannate sind in Wasser unlöslich, mit kalter Salzsäure und Salpetersäure geben sie eine klare Lösung, die beim Erhitzen gelatinirt. Beim Erhitzen verändern sie ihre Farbe, verlieren ihr Wasser und werden in Säuren in der Kälte unlöslich.

A. Piccini (1) machte weitere Angaben über die *Oxydation der Titansäure* (2) *durch Wasserstoffhyperoxyd*. Wird eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure mit so viel Baryumhyperoxyd versetzt, bis sich in der Flüssigkeit durch Chromsäure Wasserstoffhyperoxyd nachweisen läfst, und wird zu der vom

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 57. — (2) JB. f. 1882, 350.

Baryumsulfat abfiltrirten rothen Lösung eine ungenügende Menge alkoholischen Kali's gebracht, so erhält man einen gelben flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine eigelbe Farbe besitzt. Das noch stark gefärbte Filtrat giebt auf weiteren Zusatz von Kali eine nochmalige flockige Fällung, welche nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver mit einem Stich ins Grünliche liefert. Die beiden Niederschläge unterscheiden sich außer der Farbe auch noch in ihrer Zusammensetzung. Sie enthalten Wasser, *Titansäure* mit überschüssigem *Sauerstoff* und kleine Mengen von Salzen, welche sich durch Auswaschen schwierig entfernen lassen. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Sauerstoff und verwandeln sich in Titansäure; auch beim längeren Kochen mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff und es hinterbleibt Titansäure. In Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie sich mit einer dem Kaliumdichromat ähnlichen Farbe; mit Salzsäure entwickeln sie Chlor, mit Fluorwasserstoff entsteht eine gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich Wasserstoffhyperoxyd nachweisen läßt. Die Lösung in Schwefelsäure läßt sich durch langsames Verdampfen bis zu einem gewissen Grade concentriren, dann beginnt Sauerstoffentwicklung und allmähliche Entfärbung, und nach einigen Monaten hinterbleibt eine weiße Gallerte. Mit Fluorwasserstoff, Fluorkalium entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag von Kaliumtitanfluorid, mit Natriumphosphat (wenn die Lösung nicht zu sauer ist) ein voluminöser gelblicher Niederschlag. Aus Jodkalium wird Jod freigemacht, Eisenoxydulsalze werden oxydirt und Chamäleonlösung entfärbt. Diese letzteren Reactionen lassen sich zu einer Bestimmung des Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Titansäure benutzen. Der zuerst gefällte Niederschlag entsprach noch feucht der Formel $4 TiO_2 + O$, nach dem vollständigen Trocknen $5 TiO_2 + O$; die zweite Fällung der Formel $2 TiO_2 + O$. Dieses letztere Verhältniß wurde niemals überschritten, gleichgültig ob die Fällung durch Kali oder Ammoniak, auf einmal oder in getrennten Fractionen herbeigeführt wurde. Es geht daraus hervor, daß die feste Verbindung nicht mehr als 10 Thle. Sauerstoff (entsprechend $2 TiO_2 + O$) auf 100 Thle. Titansäure

enthalten kann. In der Lösung dagegen läfst sich noch mehr Sauerstoff mit Titansäure verbinden. Tropft man eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in die schwefels. Lösung der Titansäure, so läfst sich mit Kaliumdichromat die Gegenwart von freiem Wasserstoffhyperoxyd erst nachweisen, wenn entsprechend der Gleichung : $TiO_2 + H_2O_2 = TiO_2 + O + H_2O$ auf 1 Mol. Titansäure 1 Mol. Wasserstoffhyperoxyd verbraucht ist. Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die Titansäure könnte zwar auch in einer einfachen Vereinigung der beiden Körper bestehen, und es ist schwer hierüber eine Entscheidung zu treffen; doch glaubt Er, dafs die Beobachtungen bei Berücksichtigung aller Verhältnisse mehr zu Gunsten der obigen Annahme sprechen.

Derselbe (1) hat, geleitet von der Analogie des Titansesquioxyds mit den Oxyden des Eisens und Chroms, entsprechende *Fluorverbindungen des Titans* darzustellen versucht. Ein *Ammoniumdoppelsalz*, $TiF_3 . 3NH_4F$, erhält man, wenn man nach und nach die wässerige Lösung des Titantrichlorids in eine concentrirte Lösung von Fluorammonium giefst, oder noch einfacher, wenn man mit dem negativen Pol eines galvanischen Elements das normale Fluortitanat in einer Lösung von Fluorammonium reducirt. Es ist ein violetter krystallinischer Niederschlag, in Wasser wenig, in Fluorammonium gar nicht löslich. Wäscht man dasselbe mit einer Lösung von Fluorammonium, hierauf mit starkem Weingeist, und setzt es dann der Luft aus, so vollzieht sich eine tief eingreifende Metamorphose. Die violette Farbe wird zuerst heller, dann schmutziggelb und nach einigen Stunden, wenn das Austrocknen vollständig ist, erhält man eine schön gefärbte Masse, welche sich in Wasser vollständig mit goldgelber Farbe löst; die Lösung verändert sich jedoch merkbar, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich kleine Gasblasen entwickeln. Durch Verdampfen im Vacuum oder an der Luft erhält man kleine regelmäfsige, gelbe, durchsichtige, stark glänzende Octaëder, denen oft sehr feine gelbe

(1) Compt. rend. 97, 1064.

Nadeln beigemengt sind, welche sich mechanisch kaum trennen lassen. Setzt man jedoch zu ihrer Lösung überschüssiges Fluorammonium, so erhält man einen nur aus regulären Octaëdern gebildeten Niederschlag, dessen goldgelbe wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt Chamäleonlösung unter Entwicklung von Sauerstoff entfärbt und zugleich entfärbt wird, mit Ammoniak einen hellgelben flockigen Niederschlag giebt, der sich leicht in verdünnter Schwefelsäure mit orangerother Farbe löst, aus welcher Lösung saures Fluorkalium einen Theil des Titans als *Titanfluorid-Kalium*, $TiF_6K_2 . H_2O$, ausfällt. Die octaëdrischen Krystalle haben die Zusammensetzung $TiO_2F_2 . 3NH_4F$ und sie entstehen aus der violetten Verbindung wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $2[TiF_3 . 3(NH_4F)] + O_2 = TiF_4 . 3NH_4F + TiO_2F_2 . 3NH_4F$. In der That enthält auch die gelbe Substanz, die sich durch Sauerstoffabsorption zunächst bildet, eine beträchtliche Menge des normalen Fluortitanats. Die gelben Salze lassen sich auch noch auf anderem Wege darstellen. Setzt man zu der Lösung der Titansäure in Schwefelsäure so viel Wasserstoffhyperoxyd, um dem Verhältnifs $TiO_2 . H_2O_2$ zu entsprechen, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher neutrales Fluorammonium denselben aus gelben Octaëdern gebildeten Niederschlag fällt. Hat man nicht genug Fluorammonium zugesetzt, so bleibt die Lösung noch gelb gefärbt und beim Verdampfen erhält man die ebenfalls schon oben erwähnten feinen Nadeln. Dieselben bestehen aus einem *Titanoxyfluorid* mit einem geringeren Gehalt an Fluorammonium. Diese Verbindungen führen zu einer bis jetzt nicht vermutheten Reihe von *Titanoxyfluoriden*; sie bestätigen aber auch Seine Ansichten (S. 405 f.) über die Reaction des Wasserstoffhyperoxyds auf Titansäure. Es scheint, dafs sich dieselben von einem *Hyperoxyd* TiO_3 ableiten, in welchem 2 Sauerstoffatome wie im Wasserstoffhyperoxyd unter sich verbunden sind. Die Constitution dieser Oxyfluoride wird daher am besten durch die Formel $Ti(O_2)F_2$ ausgedrückt. Eine Bestätigung für diese Annahme findet Er in dem Verhalten gegen Flufssäure, wodurch Titanfluorid und Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird.

L. F. Nilson (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Eigenschaften des metallischen *Thoriums* im Zusammenhang veröffentlicht.

Derselbe (3) machte noch weitere Angaben über die Eigenschaften des metallischen *Thoriums*. Die Krystallform ist nach Brögger eine Combination regulärer Octaëder und Tetraëder, das spec. Gewicht des krystallisirten Thoriums fand Er gleich 11,230, des matten 10,968, im Mittel 11,099; die spec. Wärme als Mittel von sechs gut stimmenden Bestimmungen gleich 0,02759; die Atomwärme zu 6,41, wenn Th = 232,4.

E. Demarçay (4) machte einige Angaben über das Verhalten des *Thoriumsulfats* gegen Wasser. Wird eine verdünnte und neutrale Lösung des Sulfats ($^1/_2$ Prom.) erwärmt, so trübt sie sich zunehmend und bei 100° scheidet sich ein flockiges basisches Salz aus. 0,1 g Schwefelsäure per Liter können dessen Bildung verhindern. Auf concentrirtere Lösungen wirkt warmes Wasser sehr verschieden. Das Sulfat mit $9 H_2O$, mit dem 10 bis 15-fachen Gewicht Wasser vermischt, verwandelt sich in eine wollige Masse, die eine 24 bis 48 Stunden anhaltende Temperatur von 100° in einen pulverigen Niederschlag überführt, der sich in der Kälte nicht mehr löst. Dieser ist ein *basisches Salz* von der Zusammensetzung: $3 [Th(SO_4)_2 . 2 H_2O] . Th(SO_4)O . 2 H_2O$; die Menge des in Lösung gebliebenen Sulfats ist sehr minimal (kaum 0,1 bis 0,2 Proc.) und übrigens veränderlich mit der Menge des vorhandenen Wassers. Da schon 3 bis 4 Proc. freie Säure die Bildung dieses basischen Salzes zu hindern vermögen, so geht daraus hervor, dafs bei wenig Wasser sich auch nur wenig von diesem Salze bilden kann. Das basische Thoriumsulfat wird von kaltem Wasser kaum angegriffen, und selbst verdünnte Säuren wirken nur langsam auf dasselbe ein. Die Löslichkeit der verschiedenen *Hydrate* des Thoriumsulfats ist eine sehr verschiedene, ihre Lösungen übersättigen sich sehr

(1) Ann. chim. phys. [5] **30**, 568; Monit. scientif. [3] **13**, 285. — (2) JB. f. 1882, 352 und die folgende Mitth. — (3) Compt. rend. **96**, 346; Chem. News **47**, 122. — (4) Compt. rend. **96**, 1860; Chem. News **48**, 49.

leicht, was das Studium derselben langwierig macht, um so mehr, als aufser dem Hydrat mit 9 Mol. Wasser wenig über diese Salze bekannt ist. Die Löslichkeit des letzteren wächst mit der Temperatur. 100 Thle. Lösung enthalten bei 0° 1,2 g, bei 10° 1,4 g, bei 20° 1,7 g, bei 30° 2,5 g, bei 40° 3,8 g, bei 50° 6,4 g, bei 54° 8 bis 9 g wasserhaltiges Salz. Oberhalb 55° besitzt das Thoriumsulfat eine beträchtliche Löslichkeit, aber man kann keine gesättigte Lösung erhalten, ohne dafs nicht der wollige Niederschlag sich abzusetzen beginnt; bei 60° ist diese Umwandlung sehr rapid. Von den übrigen *Hydraten* hat Er nur noch das mit 4 Mol. Wasser, das schon von Chydenius (1) erhalten wurde und wahrscheinlich identisch ist mit dem Hydrat mit $4^1/_2 H_2O$ von Delafontaine (2), näher untersucht. Er erhielt es sehr rein und von constanter Zusammensetzung, wenn Er bei Gegenwart von etwas mit Schwefelsäure (5 Proc.) angesäuertem Wasser das Sulfat mit $9 H_2O$ auf 100° erhitzte. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes macht Er folgende vorläufige und noch einer genaueren Controlle bedürftige Angaben. 100 Thle. Lösung enthalten bei 17° 8,6 g, bei 35° 4,3 g, bei 55° 1,9 g, bei 75° 1,3 g, bei 95° 0,7 g, bei 100° 0,3 g wasserfreies Salz. Unterhalb 17° ist es nicht möglich, gesättigte Lösungen zu erhalten, ohne dafs nicht das Sulfat mit $9 H_2O$ abgeschieden wird. So unvollständig diese Resultate sind, so scheinen sie doch zu zeigen, dafs die Lösung des Thoriumsulfats bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge von jedem Hydrat enthält. Das Verhältnifs dieser verschiedenen Hydrate wird durch einen von der Temperatur abhängigen mobilen Gleichgewichtszustand geregelt.

R. W. Atkinson (3) hat sowohl durch Zusammenbringen von *Antimonchlorür* (1 Mol.) mit *Bromkalium* (3 Mol.) als auch von *Antimonbromür* (1 Mol.) mit *Chlorkalium* (3 Mol.) das gleiche, in gelben rhombischen Pyramiden krystallisirende (4)

(1) JB. f. 1863, 194. — (2) JB. f. 1863, 197. — (3) Chem. Soc. J. 43, 289. — (4) Nach der *krystallographischen Untersuchung* von R. H. Solly, Chem. Soc. J. 43, 293, sind die nach beiden Methoden erhaltenen Kry-

Doppelsalz, $Sb_2K_6Cl_6Br_6 . 3 H_2O$, erhalten. Dasselbe verwittert über Chlorcalcium und verliert auch beim schwachen Erwärmen leicht sein Wasser, an der Luft zerfliefst es zu einer klaren gelben Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,9. Mit viel Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung eines Gemenges von SbOCl und SbOBr. Beim Erhitzen auf 100° färbt es sich dunkler, zwischen 200 und 300° entweicht Antimonchlorür und -Bromür, und es hinterbleibt ein weißer Rückstand, welcher Chlor und Brom in gleichen atomistischen Verhältnissen enthält. Es ergiebt sich daraus, dafs in dem Molekül $(SbK_3Cl_3Br_3)_2$ keine Gruppirung in zwei Theile $SbCl_3$ und 3KBr oder $SbBr_3$ und 3KCl, wie es die Auffassung als Molekülverbindung annimmt, stattfindet. Er beschreibt ferner noch zwei andere *Doppelsalze*, welche Er bei diesen Untersuchungen erhalten hat. $Sb_2Cl_6Br_3K_3 . 2H_2O$ bildet sich aus einer Lösung der oben erwähnten Krystalle, welche mit einem kleinen Ueberschufs von Antimonchlorür versetzt ist. Die Krystalle gehören anscheinend auch dem rhombischen System an und sind nur etwas heller gefärbt. $SbCl_3BrK . H_2O$ wird aus einer Mischung von 2 Mol. $SbCl_3$ mit 3 Mol. KBr in hellgelben Octaëdern krystallisirt erhalten. Versuche, ein dem zuerst beschriebenen Antimondoppelsalz analog zusammengesetztes *Wismuthdoppelsalz* zu erhalten, waren bis jetzt erfolglos, dagegen konnte Er aus einer Mischung von *Wismuthbromid* mit einer gesättigten *Chlorkalium*lösung hellgelbe oder dunkler gefärbte Prismen, beide von der Zusammensetzung $BiCl_3Br_2K_2 . 1^1/_2 H_2O$ erhalten.

J. H. Pendleton (1) hat durch Erhitzen von Antimon in einer zugeschmolzenen Röhre mit überschüssigem Jod auf 130° *Antimonpentajodid* dargestellt. Es bildete eine homogene krystallinische Masse von dunkelbrauner Farbe, im Aussehen durchaus verschieden von dem rothen Antimontrijodid. Der Schmelzpunkt lag zwischen 78 und 79°, somit erheblich niedriger als

stalle durchaus ähnlich, sie gehören dem tetragonalen System an, mit der gewöhnlichen Form (111), manchmal in Combination mit (001). — (1) Chem. News 48, 97.

der des Trijodids oder des freien Jods. Es ist sehr unbeständig und wird leicht durch Erhöhung der Temperatur zersetzt.

H. Schulze (1) hat wie früher (2) für das Arsentrisulfid auch für *Antimontrisulfid* nachgewiesen, dafs dasselbe im löslichen Zustand existiren kann. Zur Darstellung concentrirter Lösungen desselben benutzt Er eine *Brechweinstein*lösung, welche bei einem bestimmten Concentrationsgrade nicht mehr durch Schwefelwasserstoff gefällt wird (3). Lösungen des Brechweinsteins von 1 : 60 und concentrirtere lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Bei einer Concentration von 1 : 80 zeigt die nach Absetzen des Schwefelantimons resultirende Flüssigkeit eine rothgelbe Färbung, und bei Lösungen von der Concentration 1 : 200 und noch verdünnteren entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tiefroth; im auffallenden Licht erscheinen sie stark getrübt und besitzen demnach, wie die Schwefelarsenlösungen, die Eigenschaft stark zu fluoresciren. Ein analoges Verhalten zeigen auch die Lösungen anderer *Antimonoxydsalze*. Zum genaueren Studium dieser Erscheinung erwiesen sich namentlich die Lösungen des *weins. Antimonoxyds* als geeignet. Während frisch gefälltes und bei niederer Temperatur getrocknetes Antimonoxyd sich leicht in Weinsäure löst, erfordert das durch Sublimation gereinigte zu seiner Auflösung anhaltendes Digeriren mit überschüssiger Weinsäure. Wird der Antimonoxydgehalt so bemessen, dafs nach vollständigem Uebergang in das Sulfid im Liter 5 g Antimontrisulfid enthalten sind, so entsteht beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff eine fast blutrothe Flüssigkeit, aus welcher sich durch Verdünnen

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 320. — (2) JB. f. 1882, 1278; vgl. auch diesen JB. S. 397 f. — (3) Die Angabe von Schulze, dafs keine Notiz darüber in der Literatur enthalten sei, ist nicht richtig. So findet sich z. B. in Will's Anleitung zur chemischen Analyse, 10. Aufl. (1875), S. 115 der Passus: „Verdünnte Lösungen von Brechweinstein werden durch Schwefelwasserstoff nur orangeroth gefärbt, bei Säurezusatz aber gefällt.“ *C. H.*

andere Lösungen von bekanntem Gehalt darstellen lassen. Dabei zeigte sich, dafs eine direct bereitete Sulfidlösung von der Concentration 1 : 300 in ihrem Aeufseren der aus der 1 : 200-Lösung durch Verdünnen mit dem halben Volumen Wasser bereiteten nicht völlig gleicht, erstere ist weniger tief gefärbt und fluorescirt auch weniger stark. Bei stärkeren Verdünnungen treten jedoch diese Unterschiede nicht mehr hervor. In dünneren Schichten und stärkerer Verdünnung zeigt sich, dafs das Roth stark mit Gelb vermischt ist. Eine Antimontrisulfidlösung von der Concentration 1 : 400 ist etwa himbeerroth, 1 : 600 satt gelbroth, 1 : 1000 gelbroth, 1 : 10000 gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich, im Reagensglas licht weingelb, 1 : 100000 sehr licht weingelb, 1 : 1000000 nur noch im Literkolben als gelb erkennbar. Da diese Abstufungen sich noch ziemlich sicher unterscheiden lassen, so kann man durch Behandeln einer mit dem Oxyd gesättigten Flüssigkeit und durch Vergleichen mit Sulfidlösungen von bekanntem Gehalt die Bestimmung der Löslichkeit des *Antimonoxyds* in reinem Wasser colorimetrisch ermöglichen. Er fand dabei, dafs eine bei 15° gesättigte Lösung mit einer solchen von der Concentration 1 : 55000 und die bei 100° gesättigte Lösung mit einer 1 : 8900 übereinstimmt; ein Resultat, das auch durch Titriren mit $^1/_{1000}$ Jodlösung ziemlich annähernd bestätigt wurde. (Löslichkeit 1 : 61100 für Wasser von 15°, 1 : 10000 für Wasser von 100°.) (1) Aus dieser Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate, sowie durch eine von Ihm ausgeführte Schwefelbestimmung ergiebt

(1) Bei den Originalangaben von Schulze hat sich entschieden ein Druckfehler eingeschlichen. Nach diesen ist die colorimetrisch bestimmte Löslichkeit des Antimonoxyds in Wasser 1 : 55000 für Wasser von 100°, 1 : 8900 für Wasser von 15° und die durch Jodtitrirung bestimmte 1 : 61100 für Wasser von 100° und 1 : 10000 für Wasser von 15°, während Er andererseits angiebt, dafs 25 ccm der bei 100° gesättigten Lösung zur Oxydation 17,2 ccm Jodlösung gleich 0,0025112 g Sb_2O_3 und 25 ccm der bei 15° gesättigten Lösung nur 2,8 ccm Jodlösung gebrauchten. Daraus ergiebt sich, wie auch im Allgemeinen anzunehmen ist, dafs in der Siedhitze das Antimonoxyd die gröfsere Löslichkeit besitzt. *O. H.*

sich zugleich der Beweis, daſs in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Antimonoxydlösungen alles Antimon als Sulfür vorhanden ist. Die rothen Lösungen enthalten das Antimonsulfid als *Colloïdsubstanz* und können durch Dialyse von beigemengten Krystalloïden getrennt werden. Sie lassen sich ohne Zersetzung kochen und trocknen beim Verdunsten zu einem braunrothen Firniſs wasserhaltigen Antimonsulfids ein. Auf Zusatz von Säuren oder Salzlösungen werden sie gefällt. Die beifolgende Tabelle giebt die Grenzverdünnung, durch welche die Fällung noch erzielt wird :

Salzsäure	1 : 270	Chlormagnesium	1 : 5800
Schwefelsäure	1 : 140	Kobaltchlorür	1 : 2500
Oxalsäure	1 : 45	Kaliumnitrat	1 : 75
Kaliumsulfat	1 : 65	Eisenchlorid	1 : 2500
Ammoniumsulfat	1 : 130	Barymnitrat	1 : 1250
Magnesiumsulfat	1 : 1720	Kalialaun	1 : 35000
Mangansulfat	1 : 2060	Eisenalaun	1 : 800
Chlornatrium	1 : 185	Chromalaun	1 : 40000
Chlorbaryum	1 : 2050	Brechweinstein	1 : 18.

Bei der *Weinsäure* fällt die Grenzverdünnung mit der höchsten Concentration zusammen, das Gleiche gilt für *Rohrzucker*, *Borsäure*lösung und *Eisessig*. Concentrirte Lösungen von Chloralhydrat, Salicylsäure, arseniger Säure, Alkohol, Kohlensäure zerstören dagegen die Colloïdalsubstanz nicht. Im allgemeinen liegen die Verdünnungen, bei denen die Salze und Säuren das Antimonsulfid niederschlagen, tiefer als die für das Arsensulfid ermittelten, was für die gröſsere Beständigkeit des colloïdalen Schwefelantimons spricht. Auf die fällende Wirkung gelöster Stoffe ist auch die Erscheinung zurückzuführen, daſs aus concentrirter Brechweinsteinlösung unlösliches Sulfür abgeschieden wird, indem die concentrirtere Lösung des weinsauren Kalis den colloïdalen Zustand vernichtet. Jedenfalls erscheint der Schluſs berechtigt, daſs *Antimonsulfid* zunächst immer in *colloïdaler Modification* entstehe und daſs das Ausfallen unlöslichen Sulfürs nur eine secundäre Erscheinung sei, und höchst wahrscheinlich trifft diese Vermuthung auch für andere Substanzen zu, die gewöhnlich in unlöslicher Form auftreten, unter Um-

ständen jedoch auch in colloïdaler Form erhalten werden können.

C. Rammelsberg (1) hat ausführliche Untersuchungen über *vanadins. Salze* ausgeführt und dieselben zugleich mit einer in Deutschland bisher unbekannt gebliebenen Arbeit von Norblad (2) über vanadinsaure Salze veröffentlicht. *Vanadins. Ammonium.* Das normale Salz, NH_4VO_3, ist das bekannteste, am häufigsten dargestellte. Das zweifach-*saure* Salz wird von Norblad nach der Formel $(NH_4)_2V_4O_{11} . 4H_2O$ zusammengesetzt angegeben. Fünfhalbfach-saures Salz, $(NH_4)_4V_{10}O_{27} . 10 H_2O$. Fügt man zur Lösung des normalen nur so viel Essigsäure, bis sie dauernd rothgelb gefärbt ist, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten schöne rothe Krystalle des quadratischen Systems, Combination des zweiten Prismas mit einem Quadratoctaëder, der Endfläche, und Abstumpfungen der Endkanten. Siebendrittelfach-saures Salz, $(NH_4)_3V_7O_{19} . 2 H_2O$, erhält man aus essigs. Lösung als pulveriges gelbrothes Salz. Dreifach-saures Salz, $NH_4V_3O_8$, scheidet sich bei gröfserem Zusatz von Essigsäure, wie aus der Mutterlauge des fünfhalbfachen, beim Erhitzen als gelbes krystallinisches Pulver ab. *Vanadins. Kalium.* Drittelvanadat, $3 K_3VO_4$, gelblichweifse krystallinische Masse, durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure mit Kaliumcarbonat zu erhalten; es wird durch Wasser in Kalihydrat und Halbvanadat, $K_4V_2O_7$, undeutliche weifse Krystalle zersetzt. Vierfünftelvanadat, $K_{10}V_8O_{25} . 7 H_2O$. Setzt man der Mutterlauge des vorigen so viel Essigsäure zu, dafs die Färbung nach längerem Erwärmen wieder verschwindet, so erhält man weifse kugelig gruppirte Krystalle obiger Zusammensetzung. Normales Salz, KVO_3. Bildet mit $7 H_2O$ undeutliche Krystalle, mit $1 H_2O$ seideglänzende kugelig gruppirte Nadeln, wasserfrei mikroskopische farblose linsenförmige Krystalle. Anderthalbfach-saures Salz, $K_4V_6O_{17} . 2 H_2O$, wurde einmal als braunrother krystallinischer, in reinem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhal-

(1) Berl. Acad. Ber. 1883, 3; Ann. Phys. [2] 20, 928. — (2) Bidrag till kännedomen om Vanadiums Amfidsalter. Upsala 1873.

ten. Zweifach-saures Salz, $K_2V_4O_{11} . 4 H_2O$. Bildet sich leicht, wenn eine warme Lösung vom normalen Salz mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt wird, in schönen goldglänzenden Blättern oder Schuppen. Das dreifach-saure Salz, KV_3O_8, wird aus der Mutterlauge des vorigen beim Erhitzen als gelbes pulveriges schwerlösliches Salz abgeschieden. Nach Norblad existirt noch ein Hydrat $KV_3O_8 . 3 H_2O$ als krystallinisches braunes in Wasser unlösliches Pulver. *Vanadins. Natrium.* Drittelvanadat, Na_3VO_4, weifse krystallinische Masse, aus Wasser krystallisirt feine Nadeln $Na_3VO_4 . 16H_2O$. Halbvanadat, $Na_4V_2O_7 . 18 H_2O$, farblose durchsichtige Krystalle des hexagonalen Systems. Normales Salz, $NaVO_3 . 2 H_2O$, warzenförmig gruppirte Prismen. Anderthalbfach-saures Salz, $Na_4V_6O_{17} . 16 H_2O$, schöne rothe Krystalle. Norblad erhielt nur Krystalle mit 10 Mol. H_2O. Das zweifach-saure Salz konnte Er nicht erhalten; nach Norblad hat es die Zusammensetzung $Na_2V_4O_{11} . 9 H_2O$. Fünfhalbfach-saures Salz, $2 Na_4V_{10}O_{27} . 7 H_2O$, braunrothe krystallinische Fällung. Nach Norblad existirt noch ein Dreifach-saures Salz, dem aber nach Ihm die Formel $Na_6V_{16}O_{43} . 24 H_2O$ zukommt. *Vanadins. Lithium.* Drittelvanadat, Li_3VO_4, wird als gelbes in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von 1 Mol. Vanadinsäure mit 3 Mol. Lithiumcarbonat erhalten. Halbvanadat, $Li_4V_2O_7 . 4 H_2O$, weifse Krystallmasse, sehr leicht löslich. Zweidrittelvanadat, $Li_6V_4O_{13} . 15 H_2O$, weifse feinstrahlige Krystallgruppen, nicht leicht löslich. Normales Salz, $LiVO_3 . 2 H_2O$, gelblichweifse krystallinische Salzmasse. Sechsfünftel-saures Salz, $Li_{10}V_{12}O_{35} . 30 H_2O$, durchsichtige rothe Krystalle. Vierdrittel-saures Salz, $Li_6V_8O_{23} . 12 H_2O$, kleine rothe durchsichtige Krystalle, ziemlich leicht löslich. Anderthalbfach-saures Salz, $Li_4V_6O_{17} . 15 H_2O$, rothe Krystalle; es scheinen auch Salze mit anderem Wassergehalt zu existiren. Einmal wurde ein Salz mit 11 Mol., ein anderes Mal ein braunrothes Salz mit 3 Mol. Wasser erhalten. Fünfdrittel-saures Salz, $Li_3V_5O_{14} . 7 H_2O$, körniges orangerothes Salz. Es giebt wohl keine Säure, die so zahlreiche Sättigungsstufen in ihren Salzen darbietet wie die *Vanadinsäure.* Mit den Phosphaten lassen sie sich, wenn auch

viele mit einander isomorph sind, nicht direct vergleichen; denn es fehlt das Analogon der Orthophosphorsäure, und die Salze VO_3R_3 des Kaliums und Natriums zersetzen sich durch Wasser nicht in VO_3R_2H, sondern in ein minder basisches Salz. Man wird daher die Salze RVO_3 als die normalen anzusehen haben. *Vanadins. Vanadinoxyd* erhielt Er beim Glühen einer oxydhaltigen Vanadinsäure mit kohlens. Lithion als schwarzen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Rückstand von der Zusammensetzung $V_4O_9 = V_2O_5 + 2VO_2$.

A. Ditte (1) beschreibt die Darstellung von *krystallisirten Vanadaten* auf trockenem Wege. Bekanntlich sind die Reactionen, welche sich inmitten geschmolzener Salze vollziehen, gerade wie die in andern Lösungsmitteln, den allgemeinen Gesetzen der Dissociation unterworfen. Wie das Wasser, in welchem sich gewisse Doppelsalze bilden können, dieselben wieder in ihre Bestandtheile zu zersetzen vermag, so ist es auch möglich mit Hülfe eines im feurigen Fluſs befindlichen Lösungsmittels, einer darin entstandenen Verbindung einen oder mehrere Bestandtheile zu entziehen. So läſst sich z. B. der *Wagnerit* in der geschmolzenen Mischung eines Chloralkalimetalls mit gewissen Metallchloriden darstellen, andererseits werden dieselben Wagnerite durch eine ähnliche nur in andern Verhältnissen zusammengesetzte Mischung zersetzt, und man sieht Krystalle von Apatiten sich bilden, und diese können wieder ihrerseits unter Umständen durch die geschmolzene Masse zerstört und in chlor-, brom- oder jodfreie Krystalle von Calciumphosphat übergeführt werden. Auf gleichem Wege lassen sich auch andere Phosphate, Arseniate und Vanadate krystallisirt erhalten. Erhitzt man *Vanadinsäure* mit einer passenden Menge der Base, die man mit ihr verbinden will, in der Form ihres Chlorids, Bromids oder Jodids und einem Ueberschuſs des betreffenden Natriumhaloïdsalzes, so erhält man gewöhnlich ein dem *Vanadinit* entsprechendes Salz. Man hat jedoch zu berücksichtigen, daſs die Bildungsverhältnisse sehr verschieden sind, je nachdem

(1) Compt. rend. 96, 1048.

es sich um eine gechlorte oder gebromte oder jodhaltige Verbindung handelt. Bei der gleichen Temperatur muſs die Zusammensetzung der geschmolzenen Mischung in jedem der drei Fälle sehr verschieden sein, um analoge Verbindungen zu erhalten. Nimmt man z. B. das Calciumsalz, so genügt es, dem Kochsalz eine kleine Menge Chlorcalcium zuzusetzen, um den chlorhaltigen Vanadinit in der geschmolzenen Masse ohne Zersetzung auflösen zu können; mit Brom- oder Jodnatrium bedarf man jedoch viel mehr Brom- oder Jodcalcium. Andererseits werden unter dem Einfluſs der Hitze und des Sauerstoffs, der nicht vollständig auszuschlieſsen ist, die Metallchloride, -bromide und -jodide in sehr verschiedenem Grade zersetzt, so daſs sich die Vanadinsäure sehr verschiedenen Mengen freier Base gegenüber befinden kann. Dadurch können, je nachdem man Chloride, Bromide oder Jodide anwendet, unter sonst gleichen Bedingungen Vanadate von verschiedener Zusammensetzung entstehen. *Baryumvanadat,* $V_2O_5 . BaO$, erhält man beim Erhitzen von Vanadinsäure mit Bromnatrium, das eine kleine Menge Brombaryum enthält, in kleinen durchsichtigen etwas gelblichen und schwach in Wasser löslichen Krystallen. *Strontiumvanadat,* $V_2O_5 . 3SrO$, bildet durchscheinende schwach gelb gefärbte Blättchen, durch Erhitzen der Vanadinsäure mit Jodnatrium und Jodstrontium zu erhalten. *Bleivanadat,* $2V_2O_5 . PbO$, kleine kurze durchsichtige gelbe Krystalle, färbt sich wie die vorhergehenden mit Salpetersäure roth und löst sich darin leicht auf. *Zinkvanadat,* $V_2O_5 . 2ZnO$, zeigt orangerothe Prismen, welche beim Auflösen der durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure mit Bromnatrium und Bromzink erhaltenen Masse zurückbleiben; sie sind merklich in Wasser löslich. *Cadmiumvanadat,* $V_2O_5 . CdO$, bildet sich analog dem vorigen mittelst Bromcadmium in schönen feinen durchsichtigen glänzenden schwachgelben Nadeln, welche wie die meisten Salze bei Rothgluth schmelzen. *Manganvanadat,* $V_2O_5 . 2MnO$, erhält man beim Zusammenschmelzen gleicher Theile von Vanadinsäure mit einem Gemenge Bromnatrium und Manganbromür in groſsen braunen sehr glänzenden und zerbrechlichen Nadeln, welche nur schwer in verdünnter heiſser

Salpetersäure löslich sind. *Nickelvanadat*, $V_2O_5 . 3 NiO$, bildet sich, wenn man wenig Vanadinsäure und Nickelbromür mit einem großen Ueberschuß von Bromnatrium schmilzt, in schönen grünen prismatischen, an dünnen Stellen durchsichtigen Nadeln, bei Rothgluth unschmelzbar und unlöslich in Salpetersäure. Ersetzt man die Vanadinsäure durch phosphors. oder arsens. Ammoniak, so lassen sich ohne größere Schwierigkeit *krystallisirte Phosphate* und *Arseniate* darstellen.

D. Macaluso (1) hat gefunden, daß die von Berthelot (2) beobachtete spontane *Oxydation des Quecksilbers* nur in feuchter Luft stattfindet, in trockener oder im Wasserdampf allein dagegen nicht.

Nach A. Longi (3) hat die von Rammelsberg (4) durch Digestion des *Jodsilbers* mit wässerigem *Ammoniak* erhaltene, an der Luft und durch Wasser leicht zersetzbare Verbindung nicht die Zusammensetzung $2 AgJ . NH_3$, sondern $AgJ . NH_3$.

A. Reychler (5) beschrieb eine neue (6) Verbindung von *Silbernitrat mit Ammoniak*, $NH_3 . AgNO_3$. Versetzt man eine neutrale Silbernitratlösung mit Ammoniak, so fällt ein zunächst weißer, rasch braunschwarz werdender Niederschlag von Silberoxyd, der nur Spuren von Ammoniak und Salpetersäure enthält, aus. Die Fällung ist stets sehr unvollkommen und selbst im günstigsten Falle erhält man nur circa 6,7 Proc. des vorhandenen Silbers gefällt. Zur Wiederauflösung gehört etwas mehr Ammoniak als durch das Verhältniß $AgNO_3 . 2 NH_3$ ausgedrückt wird. Filtrirt man von dem Niederschlag ab und dampft auf dem Wasserbade ein, so erhält man, nachdem sich noch etwas Silberoxyd und metallisches Silber abgesetzt hat, eine sehr schwere Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 485. — (2) JB. f. 1880, 356. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 86. — (4) Ann. Phys. [1] **48**, 170. — (5) Ber. 1883, 990, 2420. — (6) Bis jetzt bekannte Verbindungen sind : das von H. Rose, Ann. Phys. [1] **20**, 153 dargestellte $AgNO_3 . 3 NH_3$ sowie die von Mitscherlich, Ann. Phys. [1] **9**, 413, Kane, Ann. chim. phys. [2] **72**, 288 und Marignac, JB. f. 1857, 256 dargestellte Verbindung $AgNO_3 . 2 NH_3$.

Magma von farblosen glänzenden Krystallnadeln erstarrt, die mit Alkohol und Aether gewaschen sowie bei niedriger Temperatur getrocknet die Zusammensetzung $AgNH_3NO_3$ besitzen. Die Verbindung schwärzt sich am Licht, löst sich nur theilweise in Wasser unter Abscheidung eines braunen Niederschlags, wird von Alkohol ziemlich leicht, von Aether aber nur sehr wenig aufgenommen. Sie kann daher in sehr schönen glänzenden Nadeln durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Aether erhalten werden. Bei der Dialyse ihrer concentrirten Lösung werden weifse Nadeln erhalten, welche im Silbergehalt einem *Argentammoniumhydroxyd* entsprechen. Versetzt man ihre wässerige Lösung mit Aldehyd, so erhält man einen weifsen krystallinischen Niederschlag von *Argentamin-aldehyd* (?). Eine Lösung, welche auf 1 Mol. $AgNO_3$ 2 Mol. NH_3 enthält, bildet durch Aldehydzusatz Krystalle von *Aethylidenimidsilbernitrat* (1). *Aethyljodid* wirkt auf *Monoammoniaksilbernitrat* unter bedeutender Wärmeentwicklung ein; es entsteht eine ätherische Lösung von Aethylnitrat und überschüssigem Jodäthyl sowie ein festes Gemenge von Silberjodid und Diammoniaksilbernitrat; das letztere läfst sich durch heifsen Alkohol ausziehen und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden langen Nadeln. Ob hierbei auch Aethylamin gebildet wird, läfst sich mit Sicherheit nicht unterscheiden. Auf *Diammoniaksilbernitrat* wirkt Aethyljodid erst in der Wärme ein unter Bildung von Jodsilber, Salpetersäureäther und freiem Ammoniak. Mit dem letzteren verbinden sich ein Theil des Aethylnitrats und überschüssigen Aethyljodids zu salpeters. und jodwasserstoffs. Salzen von Aethylaminen. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Ansicht, das Monoammoniaksilbernitrat wäre ein Ammoniumsalz, nicht die richtige ist, denn in diesem Falle müfste bei der Einwirkung von Aethyljodid sogleich ein Aethylaminsalz gebildet werden und die Reactionsmasse könnte unter dem Einflufs von Chlornatrium keine flüchtige Base entwickeln. Es bleibt somit nur übrig, entweder eine molekulare Addition von Ammoniak zu Silber-

(1) Vgl. Liebermann und Goldschmidt, JB. f. 1877, 481.

nitrat, oder eine Verbindung folgender Art $\overset{v}{N}[=O, OH, OAg, NH_2]$ anzunehmen.

Derselbe (1) hat auch die Verbindungen des *Silbernitrits mit Ammoniak* (2) untersucht. *Monoammoniaksilbernitrit,* $AgNO_2 . NH_3$. Silbernitrit wird von Ammoniak unter Wärmeentwicklung aufgenommen und nach kurzer Zeit scheiden sich aus dem Filtrat glänzende gelbe Prismen ab. Nimmt man mehr als 1 Mol. Ammoniak, so krystallisirt die Lösung erst nach längerer Zeit, die Krystalle scheiden sich aber dann besonders schön ab. Durch Uebergiefsen mit Wasser oder Alkohol verlieren dieselben sofort ihren Glanz. Es ist daher besser, die anhaftende Mutterlauge vorher durch Filtrirpapier wegzunehmen und dann erst die Krystalle mit Alkohol, Aether und trockener Luft zu behandeln. Diese sind nach allen Richtungen schön ausgebildete gelbe Prismen, welche in Wasser wenig, in Alkohol noch weniger und in Aether fast nicht löslich sind, gegen 70° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Beim Lösen und Schmelzen entweicht Ammoniak und durch anhaltendes Schmelzen kann das Salz vollständig zersetzt werden. Jodäthyl wirkt unter mäfsiger Wärmeentwicklung ein, die Reaction hört jedoch bald auf, so dafs die der Gleichung : $2 AgNO_2 . NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NO_2 + AgNO_2 . (NH_3)_2$ entsprechende Zersetzung keine vollständige ist. Unterstützt man jedoch die Einwirkung durch mäfsiges Erwärmen, so verläuft sie glatt nach der Gleichung : $AgNO_2 . NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NO_2 + NH_3$. — *Diammoniaksilbernitrit*, $AgNO_2 . (NH_3)_2$, wird erhalten, wenn fein gepulvertes Monoammoniaksilbernitrit mit der berechneten Menge alkoholischer Ammoniaklösung tüchtig geschüttelt wird; aus der erhaltenen Lösung läfst sich nach dem Filtriren das Salz durch Aether als weifse Krystallmasse ausfällen. Es ist jedoch kaum möglich dasselbe zu trocknen, da es an der Luft Ammoniak abgiebt und Wasser anzieht. —

(1) Ber. 1883, 2425. — (2) Vgl. Gmelin-Kraut, Handb. der Chemie sechste Auflage, 3, 963.

Triammoniaksilbernitrit, $AgNO_2 . (NH_3)_3$. Trockenes Monoammoniaksilbernitrit absorbirt Ammoniakgas unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich in eine weifse zusammenhängende Masse, welche in Wasser leicht löslich ist und an der Luft unter Weggehen von Ammoniak zerfliefst.

Th. Poleck und K. Thümmel (1) beschrieben einige neue *Silberverbindungen*, welche Sie durch Einwirkung von Schwefel-, Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff auf *Silbernitrat*lösung zum Theil in fester Form erhalten konnten. Wird in eine concentrirte Silbernitratlösung *Schwefelwasserstoff* eingeleitet, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol unter Zersetzung in Schwefelsilber sich schwärzt, durch verdünnte Salpetersäure aber nicht wesentlich verändert wird und sich damit bis auf eine geringe Silberreaction auswaschen läfst. Der lufttrockene Niederschlag verliert beim Erhitzen bis 180° nur unbedeutend an Gewicht und zeigt dann ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, ohne krystallinische Structur und empfindlich gegen Licht. Durch Wasser wird er in Schwefelsilber und Silbernitrat zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen entwickeln sich daraus zunächst rothe Dämpfe, gleichzeitig schwärzt sich die Verbindung; beim stärkeren Erhitzen geht ein Theil des Schwefels als Schwefeldioxyd fort, und beim starken Glühen hinterbleibt metallisches Silber. Die Verbindung, ein *Silbersulfidnitrat*, $Ag_2S . AgNO_3$, entsteht nach der Gleichung : $3 AgNO_3 + H_2S = Ag_2S . AgNO_3 + 2 HNO_3$; sie kann auch durch Behandlung von Schwefelsilber mit rauchender Salpetersäure erhalten werden. Bei Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht erfolgt die Oxydation noch rascher, es entsteht zuweilen anfangs diese Doppelverbindung, oft aber scheidet sich ein violettbraunes kermesfarbiges Pulver aus, das aus einer *Doppelverbindung* des *Silbersulfids* mit *Silbersulfat*, $Ag_2S . Ag_2SO_4$, besteht. Dieselbe Verbindung läfst sich auch durch Eintragen von Schwefel in eine

(1) Ber. 1883, 2435 bis 2448.

mäfsig erwärmte concentrirte Silbernitratlösung unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd erhalten: $4\,AgNO_3 + 2\,S = 4\,NO_2 + Ag_2S \, . \, Ag_2SO_4$. Sie bildet ein schweres, kermesfarbiges Pulver ohne krystallinische Structur, löst sich beim Kochen in Salpetersäure und wird durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und Silbersulfat, durch Salzsäure schon in der Kälte in Chlorsilber und Schwefelsilber zerlegt. — Während *Arsenwasserstoff* auf verdünnte Silbernitratlösung unter Bildung von metallischem Silber, arseniger Säure und Salpetersäure einwirkt, ist das Verhalten desselben gegen concentrirte Silbernitratlösung ein ganz anderes. Schon die ersten Blasen des in gewöhnlicher Weise entwickelten Arsenwasserstoffs färben dieselbe intensiv citronengelb, ohne einen Niederschlag zu bilden. Diese Gelbfärbung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Tage bestehen, dann tritt Entfärbung und Abscheidung von metallischem Silber ein; beim Erwärmen oder beim Verdünnen mit Wasser findet diefs sofort statt. Trägt man in eine concentrirte Silberlösung fein gepulvertes *Arsen* ein, so färbt sich die Lösung sofort gelb und reagirt sauer; bei gröfseren Mengen tritt eine heftige Reaction unter Entwicklung von Stickoxyd, Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure ein. Schliefslich bildet sich diese Verbindung auch beim Darüberleiten von Arsenwasserstoff über geschmolzenes Silbernitrat. Dieselbe zu isoliren oder rein darzustellen, gelang jedoch nicht. Aus der Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte ergiebt sich jedoch, dafs sie eine *Doppelverbindung von Arsensilber mit Silbernitrat* vorstellt. Dieselbe entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $H_3As + 6\,AgNO_3 = (Ag_3As \, . \, 3\,AgNO_3) + 3\,HNO_3$. — *Phosphorwasserstoff* verhält sich vollkommen analog wie Arsenwasserstoff. Wird das aus Phosphoniumjodid und Kalilauge dargestellte Phosphorwasserstoffgas unverdünnt in concentrirte Silberlösung geleitet, so entzündet sich sofort jede Blase; wird jedoch diese Operation in einem Strom von Kohlensäure vorgenommen, so tritt bald die grüngelbe Färbung der Lösung ein. Verdünnt man letztere mit Wasser, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag unter schwacher Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Die Bildung

dieser gelben Phosphorverbindung erfolgt analog jener des Arsens : $H_3P + 6 AgNO_3 = (Ag_3P . 3 AgNO_3) + 3 HNO_3$. Die Zersetzung durch Wasser vollzieht sich jedoch nicht so glatt, indem sich zuerst schwarzes Phosphorsilber bildet, das zu metallischem Silber reducirt wird, während die entstehende phosphorige Säure zu Phosphorsäure auf Kosten eines Theils der freigewordenen Salpetersäure oxydirt wird, so dafs je nach der Länge der Zeit, in welcher man den schwarzen Niederschlag in Berührung mit Wasser läfst, wechselnde Gemische von Silber und Phosphorsilber erhalten werden. Analog ist das Verhalten des Phosphorsilbers, welches aus einer verdünnten Silbernitratlösung durch Phosphorwasserstoff gefällt wird. Bleibt der zunächst aus Phosphorsilber bestehende Niederschlag nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, so geht seine schwarze Farbe in Grau über und in der Flüssigkeit nimmt die Menge der Phosphorsäure beständig zu. Trägt man gewöhnlichen Phosphor in concentrirte Silberlösung ein, so scheidet sich sofort Phosphorsilber ab, die Lösung aber färbt sich gelb; es bildet sich daher auch hier die gelbe Doppelverbindung. — *Antimonwasserstoff* wirkt bekanntlich auf verdünnte Silberlösung unter Bildung von Antimonsilber und Salpetersäure ein. Leitet man möglichst reinen Antimonwasserstoff, wie man ihn durch Zusammenkneten von 400 Thln. zweiprocentigem Natriumamalgam mit 8 Thln. frisch reducirten getrockneten Antimons und Zersetzen dieser Mischung durch Wasser erhält, gleichzeitig mit Kohlensäure in eine concentrirte Silbernitratlösung, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach den ersten Blasen gelb und nimmt eine saure Reaction an. Die gelbe *Doppelverbindung*, welche ganz analog wie die andere nach der Gleichung : $H_3Sb + 6 AgNO_3 = (Ag_3Sb . 3 AgNO_3) + 3 HNO_3$ entsteht und durch Wasser unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags zersetzt wird, konnte jedoch auch nicht isolirt werden. Trägt man durch Reduction von Antimonchlorid erhaltenes Antimon in kleinen Mengen in die concentrirte Silbernitratlösung ein, so fällt ohne Gelbfärbung sofort schwarzes Antimonsilber aus; bei weiterem Eintragen erwärmt sich die Flüssigkeit, es entwickeln sich Stickstoffoxyde, die schwarze

Farbe macht einer grauen Platz und die saure Reaction der Lösung verschwindet vollständig. Es entsteht hier somit nicht die gelbe Doppelverbindung. Da die hier zur Einwirkung kommenden Gase mehr oder weniger mit Wasserstoff verunreinigt waren, so haben Sie noch das Verhalten des *Wasserstoffs* gegen concentrirte Silberlösung untersucht und gefunden, dafs neben reducirtem Silber niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs nicht auftreten, dafs aber mit Kalihydrat ein ammoniakhaltiges Destillat erhalten wird. Versuche mit verdünnten Silberlösungen (bis zu 10 Proc. $AgNO_3$) gaben ein ähnliches Resultat. Bezüglich der Verwerthung dieser Reactionen für analytische Zwecke mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

P. Schottländer (1) hat die Verbindungen des *Goldes* näher untersucht. Die Zusammensetzung des *Chlorwasserstoffgoldchlorids*, in welchem von R. Weber (2) 3 Mol. Krystallwasser, von Thomsen (3) dagegen 4 Mol. angenommen wurden, findet Er in Uebereinstimmung mit den Angaben des Ersteren der Formel $AuHCl_4 . 3 H_2O$ entsprechend. Das Präparat war zuerst über Kalk und Schwefelsäure getrocknet und dann noch während mehrerer Monate im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt. Die *Einwirkung von Silbercarbonat auf Chlorwasserstoffgoldchlorid* ergiebt ein Gemenge von Goldtrioxydhydrat und Chlorsilber und zwar nahezu in einem durch die Gleichung $2 AuHCl_4 + 4 Ag_2CO_3 = Au_2O_3 + 8 AgCl + H_2O + 4 CO_2$ ausdrückbaren Verhältnifs. Zur *Darstellung von Kaliumgoldbromid*, $2 (AuBr_4K) . 5 H_2O$, bringt man am besten 20 Thle. pulverförmiges, durch Eisenvitriol oder schweflige Säure gefälltes, nicht geglühtes Gold, 12,5 Thle. reines Bromkalium, das im 24fachen seines Gewichts Wasser gelöst ist, und 30 Thle Brom in eine geräumige Glasflasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel, bindet den letzteren gut zu, läfst die Flasche unter Umschütteln an einem mäfsig warmen Orte stehen, bis alles Gold gelöst ist, verdampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne,

(1) Ann. Chem. 217, 312. — (2) JB. f. 1867, 314. — (3) JB. f. 1877, 304.

löst den Rückstand wieder in Wasser auf, filtrirt wenn nöthig und reinigt die bei wiederholtem Eindampfen erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren von anhängendem Bromkalium. Das Golddoppelsalz schiefst häufig in Folge seiner Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, in kleinen schlecht ausgebildeten verfilzten Nadeln an. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, mufs man in die eingedampfte Lösung während des Erkaltens von Zeit zu Zeit Krystalle einwerfen, bis diese nicht mehr gelöst werden. Dieselben gehören dem monoklinen System an; das ungefähres Verhältnifs: a : b : c = 1,25 : 1 : 0,44; beobachtete Flächen: ∞P, $0P$ in Combination mit $(\infty P \infty)$, seltener mit $\frac{P}{4}$ und $\frac{m P \infty}{2}$. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 5,12, bei 40° in 1,56 Thln, bei 67° in 0,48 Thln. Wasser; in Bromkaliumlösung ist es schwer löslich und wird daher in gesättigter Lösung fast vollständig durch Bromkalium in kleinen Nadeln gefällt. Es ist eines der beständigsten Goldsalze, ist nicht zerfliefslich an feuchter und verwittert nur langsam und oberflächlich an trockener Luft. Aether entzieht ihm Goldtribromid, und Bromkalium bleibt als feines Krystallpulver zurück. Wird in seine alkoholische Lösung reines Schwefeldioxyd eingeleitet, so entsteht eine hell goldgelbe Flüssigkeit, während ein weifses pulveriges, vorwiegend aus Bromkalium und etwas Kaliumsulfat bestehendes Salz ausfällt. Destillirt man aus der hellgelben Flüssigkeit den Alkohol ab, so findet sich im Destillat etwas Bromäthyl (?), während der Rückstand sich bräunlichgelb färbt. Das letztere findet auch beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft statt. In beiden Fällen wird durch Einleiten von schwefliger Säure die hellgelbe Farbe wieder hergestellt. Beim Verdunsten der gelben Lösung über Aetzkalk und Chlorzink wird auch bei Lichtabschlufs nach einiger Zeit $^2/_3$ des Goldes als glänzende fest anhaftende Schicht abgeschieden, indem gleichzeitig Bromwasserstoff, Bromäthyl und viel Schwefelsäure gebildet werden. Zersetzt man eine kochende wässerige Lösung von Kaliumgoldbromid mit einer äquivalenten Menge Kaliumcarbonat, so wird die Kohlensäure des letzteren Salzes vollständig ausgetrieben und

neben einer unlöslichen Verbindung von *Goldtrioxyd* mit Kali, welche als fuchsrother Niederschlag abgeschieden wird, bildet sich eine lösliche Verbindung dieser beiden Körper, wobei eine gewisse Menge des Goldbromids unzersetzt bleibt. Bei der Einwirkung von überschüssigem saurem Kaliumcarbonat entsteht eine hellrothgelbe Flüssigkeit, die nach längerem Stehen eine noch hellere Farbe annimmt und beim Kochen fast farblos wird. Es bildet sich aber kein Kaliumaurat, denn wenn man die Lösung eindampft und das meiste Bromkalium herauskrystallisiren läſst, so scheiden sich aus der goldgelben öligen Mutterlauge nur Krystalle von Kaliumcarbonat aus und schlieſslich trocknet dieselbe zu einer spröden röthlichgelben Masse ein, welche beim Mischen mit Wasser einen hellgelben amorphen, äuſserst klebrigen Niederschlag giebt, der sich bei längerer Digestion wieder auflöst und wahrscheinlich ebenfalls eine *hydratische* Verbindung von Goldtrioxyd mit Kali ist. Aus einer Lösung von ganz neutralem Goldchlorid wird durch Manganacetat ein chlorfreier alles Gold, Mangan, Sauerstoff und Wasserstoff enthaltender Niederschlag gefällt, während gleichzeitig Manganchlorür und freie Essigsäure sich bilden. Dieser Niederschlag löst sich, wenn bei Luftabschluſs dargestellt, in verdünnter Salzsäure ohne Chlorentwicklung auf und auch bei der Titration findet man gerade so viel Sauerstoff, als zur Bildung von Goldtrioxyd nöthig ist. Stellt man denselben jedoch in einem offenen Gefäſs dar, oder trocknet ihn an der Luft, so ist beim Auflösen in Salzsäure eine deutliche Chlorentwicklung wahrzunehmen und bei der Titration findet man erheblich mehr Sauerstoff als früher. Da in der Goldlösung ein höheres Chlorid nicht vorhanden war, so muſste eine Oxydirbarkeit der Substanz an der Luft angenommen werden. Er betrachtet dieselbe als ein Gemenge von metallischem Gold mit Manganhyperoxyd, dem nach den Beobachtungen von Volhard (1) und Veley (2) stets noch Manganoxydul beigemengt zu sein pflegt, das bei

(1) JB. f. 1879, 1048. — (2) JB. f. 1880, 317; vgl. auch Gorgeu, JB. f. 1862, 155.

100° Sauerstoff zu absorbiren beginnt, hält jedoch diese braunen bis schwarzen Niederschläge, in welchen sich das Gold durch Reiben oder Druck nicht sichtbar machen läfst, nicht für Gemenge im gewöhnlichen Sinn des Worts, sondern für ein Mittelding zwischen chemischer Verbindung und mechanischer Mischung, für ein *Molekulargemenge*. Durch Quecksilber läfst sich demselben schon eine erhebliche Menge Gold entziehen; mit concentrirter Schwefelsäure läfst es sich bei keiner Temperatur vollständig in Lösung bringen; concentrirte Kalilauge nimmt nichts auf; eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Cyankalium löst beim Kochen alles Gold und einen Theil des Mangans zu einer fast farblosen Flüssigkeit, während ein schwarzer Körper hinterbleibt. Beim Kochen mit Glycerin und concentrirter Natronlauge entsteht unter Abscheidung von Gold eine violette Lösung, aus der durch Alkohol die früher von Ihm (1) beschriebene *Glycerinverbindung* ausgefällt wird. Wässeriges Ammoniak ist beim Kochen wirkungslos. Beim Erhitzen mit farbloser chlorfreier Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gehen bedeutende Mengen von Gold als Trioxyd und Mangan als Oxydul in Lösung. Digerirt man die Substanz in einem lose bedeckten Gefäfs mit einer concentrirten Lösung von thioschwefels. Natron, so geht viel Gold (bei einem Versuch $^1/_3$ des vorhandenen) als durch Alkohol fällbares *Doppelsalz* $Au_2S_2O_3 . 3(Na_2S_2O_3) . 4H_2O$ in Lösung, aber kein Mangan. Bei Abschlufs der Luft werden nur Spuren des Golddoppelsalzes gebildet; dagegen findet man in der Lösung Mangan, schweflige Säure und viel Schwefelsäure und in dem hellbraunen voluminösen Niederschlag ein Gemenge von Gold, Manganoxyduloxydhydrat und Schwefel. Findet die Fällung der Goldchloridlösung durch Manganacetat bei Gegenwart von viel Salmiak statt, so wird das Gold in der Kälte nicht vollständig ausgefällt und es entsteht ein hellbrauner manganhaltiger Niederschlag, aus welchem durch concentrirte Salzsäure ein hellgelber schön krystallinischer Körper abgeschieden wird. Dieser enthält Gold, Chlor und

(1) JB. f. 1870, 467.

die Elemente des Ammoniaks, explodirt getrocknet beim Erhitzen, nicht aber durch Stofs oder Reibung, und ist vielleicht das Chlorid einer Goldbase. — *Goldmonoxydhydrat*, welches von Prat (1) durch Versetzen einer unvollständigen Lösung von Gold in Königswasser mit saurem Kaliumcarbonat und Erwärmen als olivengrüner Niederschlag erhalten wurde, der nach Ihm aber wahrscheinlicher aus einem mit metallischem Gold und Kali verunreinigten Trioxyd bestand, erhält man durch Zersetzung des Goldmonoxydsulfats mit Wasser. Das möglichst reine Sulfat wird mit dem achtfachen Volumen kalter ganz concentrirter Schwefelsäure einige Stunden zum Absitzen in den Exsiccator gestellt und die durch Trioxydsalz gelbroth gefärbte Säure abgegossen, das ungelöste Salz auf einer porösen Porcellanplatte einige Zeit unter einer Glocke über Aetzkalk stehen gelassen und dann mit Wasser zerrieben, wobei augenblicklich die Umwandlung in das Monoxydhydrat vor sich geht. Man beseitigt durch Schlämmen die anhängenden Goldkryställchen, digerirt die Masse anhaltend mit Wasser bei 100°, wäscht durch Decantiren mit Wasser, dem man zur Beförderung des Absitzens etwas Salpetersäure zusetzt, filtrirt und läfst schliefslich die Flüssigkeit durch Filtrirpapier absorbiren. Ein so dargestelltes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat entsprach der Zusammensetzung $Au_8O_3(OH)_2$. Das Goldmonoxydhydrat stellt ein lockeres krystallinisches Pulver von tief und rein schwarzer Farbe dar, unter dem Mikroskop als kleine glänzende Krystallkörner erscheinend, wahrscheinlich nur Pseudomorphosen nach dem Sulfat. Beim Erhitzen im Proberöhrchen bis 130° entweicht das Wasser unter knisterndem Geräusch zur Hälfte, die andere Hälfte erst, wenn zwischen 160 und 225° auch Sauerstoff abgegeben wird. Beim Schütteln mit Quecksilber wird nur eine Spur Gold aufgenommen, concentrirte Kalilauge löst beim Kochen nichts; nur wenn Goldtrioxyd beigemengt ist, geht dieses mit grünlicher Farbe in Lösung. Durch Salzsäure wird es zersetzt in Gold und sich lösendes Trioxyd.

(1) JB. f. 1870, 378.

Von dem *Goldtrioxydhydrat* konnte Er niemals ein Präparat in der Zusammensetzung des normalen Hydrats $Au(OH)_3$ erhalten. Das auf gewöhnliche Weise durch Fällen von Goldchlorid mit Kalilauge erhaltene Präparat enthält stets Chlorkalium, das sich durch Auskochen mit Wasser nicht entziehen läfst. Ein von Chlorkalium freies Goldoxydhydrat erhält man durch Oxydation von Gold mit Braunstein und Schwefelsäure. Man bereitet sich zunächst ein inniges Gemenge von Gold mit reinem Manganhyperoxyd und trägt dieses, nachdem man es auf eigenthümliche Weise in kleine würfelförmige Stückchen gebracht hat, in 240 bis 250° heifse concentrirte Schwefelsäure von etwa 95 Proc. ein; erhält noch etwa eine Stunde auf dieser Temperatur, bis sich die Kolbenwand mit einer Salzkruste zu bekleiden beginnt, läfst dann die Lösung vom ungelösten Rückstand in eine Porcellanschale fliefsen und die Flüssigkeit erkalten. Man giefst nun dieselbe von den angeschossenen orangegelben Prismen (1) klar ab in kaltes Wasser, wodurch sofort das Goldtrioxydhydrat als rothbräunlicher flockiger und sehr voluminöser Niederschlag abgeschieden wird. Derselbe wird durch Decantiren mit lauwarmem Wasser gewaschen, dem man, da die Flüssigkeit, wenn der Gehalt an Schwefelsäure auf $^{7-8}/_{10000}$ gesunken ist, sich nicht mehr klärt, 15 ccm reine zweiprocentige Salpetersäure auf 1 Liter der trüben Flüssigkeit zusetzt, wodurch das suspendirte Hydroxyd wieder in Form kleiner Flocken ausgefällt wird. Man filtrirt durch ein mit Salpetersäure angefeuchtetes Filter und trocknet zwischen Filtrirpapier, wodurch man es als leicht zerbröckelnde Masse von sammtartigem feinkrystallinischem Aussehen erhält, welche vollkommen frei von Mangan und Salpetersäure, nicht aber von Schwefelsäure ist. Eine zweite Methode zur Darstellung von *Goldtrioxydhydrat* besteht in der Zersetzung des leicht krystallisirt zu erhaltenden sauren *Goldnitrats* $HNO_3 . Au(NO_3)_3$.

(1) Dieselben bestehen aus einem Gemenge von saurem Mangansulfat, $Mn(HSO_4)_2$, übersaurem Mangansulfat, $Mn(HSO_4)_2 . 2 H_2SO_4$, Goldmonoxydsulfat, Au_2SO_4, und hygroskopischer Feuchtigkeit.

$3H_2O$ durch Wasser. Man löst zweckmäfsig die Krystalle in reiner starker Salpetersäure und giefst die klare Lösung in 50 Thle. kaltes Wasser, wobei sich das Trioxydhydrat als schöner weifslich rothgelber flockiger voluminöser Niederschlag zu Boden setzt, der ebenfalls die Eigenschaft besitzt, aus reinem Wasser sich nicht mehr gehörig abzusetzen und daher gerade so behandelt werden mufs, wie das nach der ersten Methode gewonnene Product. Eine dritte Methode besteht endlich in der Zersetzung von saurem *Aurylsulfat* durch Wasser. Dieselbe unterscheidet sich von der ersteren Methode nur durch die Abwesenheit von Mangansulfat, das sich übrigens bei der Zersetzung durch Wasser vollkommen indifferent verhält. Man verdampft eine gesättigte Lösung des Sulfats bei 180°, bis sich ein Gemenge von saurem Aurylsulfat und Goldmonoxydsulfat abgeschieden hat, läfst an der Luft stehen, bis der Inhalt zerflossen ist, und filtrirt von dem meist aus Goldmonoxyd bestehenden Rückstand durch Glaswolle. Das klare, in dünnen Schichten braunrothgelbe Filtrat enthält das Gold nur in der Form von Trioxyd. Läfst man diese Lösung noch mehr Wasser aus der Luft anziehen, so erstarrt dieselbe nach längerer Zeit zu einem dunkel rothbraunen Brei, wahrscheinlich einer basischen Schwefelsäureverbindung, und liefert nun bei der Behandlung mit Wasser das *amorphe Hydroxyd* als einen von Eisenoxydhydrat nicht zu unterscheidenden Niederschlag, der zu einer schwarzen, glänzenden, leicht zerreiblichen Substanz eintrocknet, die ebenfalls schwefelsäurehaltig ist. Die analytischen Resultate führen zu den Formeln $2Au_2O_3 . 3H_2O$; $4Au_2O_3 . 5H_2O$ und $Au_2O_3 . H_2O$; sie weisen darauf hin, dafs, wenn es möglich wäre, nach diesen Methoden ein absolut reines Goldtrioxydhydrat zu erhalten, dieses durch langes Verweilen über Schwefelsäure oder in etwas höherer Temperatur schliefslich in die Verbindung AuO . OH übergehen müfste. Dieses Hydrat entspricht aber dem Kaliumaurat vollständig und man könnte es daher nach Gorup-Besanez *Metagoldsäure* nennen. Da aber der einwerthige Rest AuO, den Er als *Auryl* bezeichnet, auch in Verbindung mit Salpetersäure und Schwefelsäure vorzukommen

scheint, so findet Er den Namen *Aurylhydrat* ebenso passend. Bei etwa 200° geht es unter Schwärzung und ohne merklichen Sauerstoffverlust in wasserfreies Goldtrioxyd über; es geht daraus hervor, daſs das Hydrat, wie auch das Anhydrid, viel beständiger ist als gewöhnlich angenommen wird. — Von Verbindungen des *Goldtrioxyds mit Salpetersäure* hat Er mehrere dargestellt. *Salpetersäure-Goldtrioxydnitrat,* $HNO_3 . Au(NO_3)_3 . 3H_2O$, erhält man beim Auflösen des im Vacuum getrockneten Goldtrioxydhydrats in ganz reiner Salpetersäure von 1,492 spec. Gewicht auf dem Wasserbade, bis die zuerst grünlichbraune trübe Flüssigkeit nach längerer Digestion in eine klare gelbe Lösung übergegangen ist, während sich etwas reducirtes Gold als schwammige Masse absetzt. Die gelbe Lösung erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse. Zur Darstellung gröſserer Krystalle schmilzt man das Salz auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas reiner Salpetersäure, dampft wenn nöthig ein und setzt während des Erkaltens des Krystallisationsgefäſses von Zeit zu Zeit kleine Kryställchen zu, so lange bis diese eben ungelöst bleiben. Auf diese Weise können aus 100 g Salz binnen 12 Stunden Krystalle mit 1 bis 2 cm langen Kanten und von einigen Grammen Gewicht dargestellt werden. Die goldgelben, dem Chlorwasserstoffgoldchlorid vollkommen analog zusammengesetzten Krystalle sind augenscheinlich trikline Octaëder, mehr oder weniger abgestumpft durch die Basisflächen. Im verschlossenen Glase hält das Salz sich beliebig lange, an trockener Winterluft verliert es langsam an Gewicht, an feuchter Luft zerflieſst es. Nach vorsichtigem Erwärmen schmilzt es bei 72 bis 73° unter Verlust von Salpetersäure zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit und nach weiterem Erwärmen, bis das Salz 15,5 Proc. verloren hat, bleibt beim Erkalten eine feste, fast schwarze Masse von graubraunem Strich, welche möglicherweise das normale Salz $Au(NO_3)_3 . xH_2O$ enthält, dessen Isolirung noch nicht versucht wurde. Erhitzt man es langsam auf 100°, so verliert es bald 50 Proc. an Gewicht, dann bleibt das Gewicht während mehrerer Stunden constant, selbst wenn die Temperatur 130° erreicht. Zwischen 130 und 160° gehen weitere 5 Proc. fort

und bei 180° ist schon viel zu Metall reducirtes Gold vorhanden, ohne dafs jedoch selbst bei 215° die Reduction eine vollständige wäre. Das plötzliche Aufhören der Gewichtsabnahme bei 100° deutet auf die Existenz eines besonderen *basischen Nitrats*. Ein solches von der Zusammensetzung $2 Au_2O_3 . N_2O_5 . 2H_2O$ läfst sich leicht erhalten, wenn man das saure Salz auf dem Wasserbade schmilzt und so lange unter Umrühren erhitzt, bis eine glänzend schwarze, völlig trockene, leicht zerreibliche Masse entstanden ist. Im zerriebenen Zustand stellt es ein feines Pulver von schön rothbrauner Farbe dar, das sich fest an die Gefäfswände anlegt. Charakteristisch für dasselbe ist seine Schwerlöslichkeit in starker Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht. Ein Salz von der Zusammensetzung $5 Au_2O_3 . 5 N_2O_5 . 2 H_2O$ = *Aurylnitrat*, $5 (AuO . NO_3) . H_2O$, wurde von Ihm erhalten, als Er die Lösung des Goldtrioxydhydrats in Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht im luftverdünnten Raum über Aetzkalk und Natriumhydrat verdunstete. Nach einigen Wochen war eine dunkel rothbraune gummiartige Masse zurückgeblieben, die nach weiteren zwei bis drei Wochen zu einem Haufwerk schwarzer glänzender Partikeln zerfiel. *Salpetersäure-Goldtrioxydnitrat-Kaliumnitrat*, $HNO_3 . Au(NO_3)_3 . 2 KNO_3$, erhält man duch Auflösen von 1 Mol. Goldnitrat und 2 Mol. Kaliumnitrat in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht und, wenn nöthig, Eindampfen auf dem Wasserbade, worauf beim Erkalten das Salz in schönen blafsgelben, tafelförmigen, anscheinend monoklinen Krystallen anschiefst. Das Salz wird durch Wasser wie die Muttersubstanz augenblicklich zersetzt und verhält sich überhaupt dieser sehr ähnlich. Ein dem Kaliumsalz entsprechendes Silbersalz konnte Er nicht erhalten; ein entsprechendes Baryumsalz scheint überhaupt nicht zu existiren. Von *Schwefelsäureverbindungen des Goldes* hat Er ein saures Aurylsulfat, Kaliumgoldtrioxydsulfat und das Goldmonoxydsulfat dargestellt. Das *saure Aurylsulfat*, $AuO . HSO_4$, wurde zuerst erhalten, als das als Aurylnitrat bezeichnete Salz mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa 200° erhitzt wurde, wobei es nach Verjagung der Salpetersäure als canariengelbes krystallinisches Pulver zurückblieb,

während ein Theil mit gelbrother Farbe sich löste. Es bildet sich ferner, wenn man eine Lösung von Goldtrioxydhydrat in Salpetersäure oder das krystallisirte gelbe Nitrat auf dem Wasserbad erhitzt, bis ein trockener schwarzer Rückstand bleibt, und diesen in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt. Um die reducirende Einwirkung der Salpetersäure zu vermeiden, digerirt man besser das trockene Nitrat mit 5 Thln. 80procentiger Schwefelsäure bei 100°, bis jene Säure verjagt und ein hellbrauner fein vertheilter Körper, wahrscheinlich eine basische Schwefelsäureverbindung entstanden ist, steigert dann die Hitze bis gegen 200°, worauf die Substanz bei einem bestimmten Concentrationsgrad der Säure sich in das gelbe Salz verwandelt. Das erwähnte braune basische Salz läſst sich auch direct aus dem Trioxydhydrat erhalten, wenn man dasselbe längere Zeit mit 5 Thln. 90procentiger Schwefelsäure bei 180° in einem Kolben digerirt. Durch weiteres Erhitzen in einer offenen Schale wird es dann vollends in das gelbe Salz übergeführt. Bei allen diesen Darstellungsweisen ist es sehr schwer, eine theilweise Reduction des Goldes zu Metall zu verhindern, sowie das Salz von der anhängenden Mutterlauge zu befreien. Am vollständigsten gelingt dieſs, wenn man das feine Krystallmehl zur Absorption der meisten Mutterlauge auf eine poröse Porcellanplatte bringt, dann mit dem mehrfachen Volumen Salpetersäure von 1,49 spec. Gewicht anrührt, die man durch gelindes Erwärmen von ihrem Untersalpetersäuregehalt befreit hat. Nachdem man durch wiederholtes Schlämmen die beigemengten Goldkryställchen beseitigt hat, bringt man das Salz wieder auf eine poröse Porcellanplatte und wiederholt diese Operation so oft, bis die Säure nicht mehr gelblich gefärbt ist. Zur Verjagung der Salpetersäure füllt man das Salz in eine mit Gummipfropf versehene Trockenröhre und läſst bei vermindertem Druck einen langsamen Strom trockener Luft darüber streichen. Das saure Aurylsulfat zieht aus der Luft begierig Wasser an, wobei es in Goldtrioxydhydrat und Schwefelsäure zerfällt; die gleiche Zersetzung erfährt es sofort beim Zusammentreffen mit Wasser; Salzsäure zersetzt es in Chlorwasserstoff-Goldchlorid und Schwe-

felsäure; sehr concentrirte Salpetersäure verändert es auch beim Kochen nicht. Es löst sich in 6 Thln. englischer Schwefelsäure nach längerem Erhitzen auf 180 bis 200° vollständig zu einer intensiv gelbrothen, in der Wärme fast schwarzen Flüssigkeit. Aus dieser Lösung wurde beim Verdampfen in einer Glasretorte bei 180 bis 190° und vermindertem Druck ein Gemenge von saurem Aurylsulfat mit Goldmonoxydsulfat abgeschieden, in welchem das erstere Salz schon mit dem bloſsen Auge erkennbare goldgelbe durchsichtige Octaëder bildete. *Kaliumgoldtrioxydsulfat*, $KAu(SO_4)_2$ oder $K_2SO_4 . Au_2(SO_4)_3$, wird erhalten, wenn man 1 Thl. saures Kaliumsulfat in 10 Thln. der Aurylsulfatlösung unter mäſsigem Erwärmen auflöst und die Lösung in einer Porcellanschale auf dem Sandbad bei 200° verdampft, wobei sich das Salz zum Theil in festen, mannigfach gekräuselten und verworfenen Krusten, zum Theil als feines Krystallmehl abscheidet. Mittelst einer porösen Porcellanplatte und Waschen mit Eisessig wird es von der Mutterlauge befreit und stellt dann ein hellgelbes fein krystallinisches Salz dar, das im Aeuſsern dem sauren Aurylsulfat gleicht, bei mikroskopischer Betrachtung aber kleine dünne rhomboïdale Blättchen erkennen läſst. Es ist etwas luftbeständiger als das saure Aurylsulfat und wird auch von kaltem Wasser nicht sogleich zersetzt. Ebenso leicht läſst sich auch ein *Silberdoppelsalz* durch Auflösen von Silbersulfat in der Aurylsulfatlösung und Verdampfen bei 200° erhalten. Läſst man die Mutterlauge dieses Salzes in einer lose bedeckten Porcellanschale längere Zeit an der Luft stehen, so scheiden sich mennigrothe Krystallkörner eines anderen *Silbergoldsulfats* ab. — *Goldmonoxydsulfat*, $AuSO_4$, entsteht, wenn man die Aurylsulfatlösung bei 250° möglichst rasch eindampft, wobei man, wegen der Eigenschaft der Lösung, an den Gefäſswänden aufzusteigen, sich einer besonderen Vorrichtung bedienen muſs. Es scheiden sich bald kleine rothe Prismen ab, welche an Anzahl und Gröſse zunehmen, und die Flüssigkeit geräth durch aufsteigende Sauerstoffblasen von Zeit zu Zeit in Bewegung, als ob sie kochte. Die Verdampfung kann fortgesetzt werden, bis die Salzmasse nur noch von wenig Flüssigkeit

bedeckt ist. Das Goldmonoxydsulfat ist in reinem Zustand ein feurig scharlachrothes, aus stark glänzenden Prismen bestehendes Salz; bei Zutritt der geringsten Spur von Feuchtigkeit nimmt es aber einen gelblichen Farbenton und unscheinbares Aeufsere an. An der Luft absorbirt es mit der gröfsten Begierde Wasser; kleine Mengen werden sofort feucht und schwarz durch Abscheidung von Monoxydhydrat. Auch Eisessig und Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht zersetzen es augenblicklich unter Schwärzung, selbst Salpetersäure von 1,49 spec. Gewicht wirkt bald zersetzend ein. In concentrirter Schwefelsäure ist es ganz unlöslich, erhitzt man es damit nahe bis zu ihrem Siedepunkt, so tritt Spaltung in Gold und sich lösendes Trioxydsalz ein. Gestattet man während eines längeren Zeitraums kleiner Mengen feuchter Luft den Zutritt zu demselben, so bildet sich ein gelbes Salz. — Er macht schliefslich noch auf eine auffallende Erscheinung aufmerksam, welche bei der Absorption der schwefelsauren Goldlösungen durch *Porcellan*platten beobachtet wird und in einer dunkelvioletten Färbung der letzteren besteht. Da die Porcellanplatten vorher gewaschen und im Kohlenfeuer ausgeglüht waren, so ist Er der Ansicht, dafs diese Reduction nicht durch einen reducirend wirkenden Körper, sondern durch eine Anziehung zwischen dem Porcellan und Gold veranlafst sei. Er hält es ferner für empfehlenswerth, das *Goldmonoxyd* als selbständige Oxydationsstufe anzusprechen und unter Annahme der *Zweiwerthigkeit* des Goldes in diesem Oxyd und seinen Derivaten deren Benennungen und Formeln entsprechend abzuändern. Er hält diefs um so nöthiger, weil dadurch eine merkwürdige Analogie zwischen den Goldmonoxydverbindungen und denjenigen der Metalle der Silbergruppe, besonders des Quecksilbers, hervortritt.

J. Thomsen (1) hat, veranlafst durch die von Seinen (2) abweichenden Angaben Schottländer's (3) über den Wassergehalt des *krystallisirten Goldchlorids*, eine neue Untersuchung mit demselben ausgeführt und dadurch nachgewiesen, dafs das

(1) Ber. 1883, 1585. — (2) JB. f. 1877, 304. — (3) Dieser JB. S. 425.

krystallisirte *Chlorwasserstoffgoldchlorid* im völlig trockenen Zustande 4 Mol. Krystallwasser enthält, dafs es aber in trockener Luft verwittert und 1 Mol. Wasser verliert. Um die Frage, ob dieses eine Molekül Wasser wirklich als Krystallwasser zugegen gewesen ist, völlig entscheiden zu können, wurde die *Lösungswärme* der 3 Mol. Wasser enthaltenden Verbindung gemessen. Dieselbe betrug — 3550 cal, während die Lösungswärme der Verbindung $AuCl_4H . 4H_2O$ —5830 cal beträgt. Diese ungleiche Lösungswärme zeigt unwiderlegbar, dafs die nur 3 Mol H_2O enthaltende Verbindung eine partiell entwässerte ist.

A. Gavazzi (1) erhielt durch Einwirkung von *gasförmigem Phosphorwasserstoff* auf eine wässerige und neutrale Lösung von *Platinchlorid* einen Niederschlag der Formel PtP_2H_2. Die Einwirkung erfolgt voraussichtlich nach folgenden Gleichungen : $PtCl_4 + 2PH_3 = PtCl_2 + 2HCl + P_2H_4$ und $PtCl_2 + P_2H_4 = PtP_2H_2 + 2HCl$. — Das *Phosphür* hat eine ockergelbe Farbe, ist in Wasser und Salzsäure löslich, entzündet sich an der Luft zwischen 100 und 110° auch in Berührung mit rauchender Salpetersäure. — In einer salzsauren Lösung von Arsenigsäureanhydrid bildet Phosphorwasserstoff ein *Arsenphosphür* oder Phosphorarsenür AsP. — Bei niederer Temperatur wirkt Phosphorwasserstoff auf *Kaliumpermanganat* entsprechend den Gleichungen : $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_3 + H_2O + 2MnO_2$ und $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_4 + H_2O + Mn_2O_3$ ein.

Lecoq de Boisbaudran (2) berichtete über ein grünes *Doppelsulfat des Iridiums mit Kalium*, das man als unlöslichen Rückstand erhält, wenn man in kaliumsulfathaltigem Wasser das durch Einwirkung von Kaliumdisulfat auf Iridiumverbindungen erhaltene Product auflöst. Seine Zusammensetzung ist $Ir_2O_3 . 3SO_3 . 3K_2SO_4$. Es ist löslich in reinem oder mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, dagegen beinahe vollkommen unlöslich in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat. Durch langsames Erkalten seiner heifs gesättigten Lösung dargestellt,

(1) Gazz. chim. ital. **18**, 324. — (2) Compt. rend. **96**, 1406, 1551; vgl. auch den analytischen Theil dieses Berichts.

hat es das Aussehen krystallinischer durchsichtiger Körner (abgeplattete Octaëder), die ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind. Durch Kochen wird dieses Doppelsulfat, wenn die Lösung genügend sauer ist, nicht verändert; nähert sich die Lösung der Neutralität oder enthält sie eine gewisse Menge neutrales Kaliumsulfat, so verschwindet die grüne Farbe rasch, um einer hell rosarothen Platz zu machen. Bei einem sehr geringen Vorwalten der Säure kann sich sogar ein violetter oder grauvioletter Niederschlag absetzen. Von hier an fällen Ammoniak oder noch besser Kalihydrat alles Iridium in der Form eines in verdünnter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe löslichen Oxyds. Das reine grüne Salz zersetzt sich nur schwierig beim Kochen mit Wasser, setzt man aber etwas Kaliumsulfat hinzu, so findet die Umwandlung statt. Ein kleiner Ueberschuſs von Kalihydrat verwandelt in der Kälte die grüne Farbe des Doppelsalzes in hellblau, beim Erwärmen entwickelt sich rasch eine prächtige violette Färbung und das *Iridium* scheidet sich als blauviolettes *Oxyd* ab. Mit Ammoniak ist diese Umwandlung und Fällung des Iridiums weniger vollständig. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird das grüne Salz nicht zerstört, auch nicht beim Erhitzen mit Salzsäure nebst überschüssigem Jod; mit heiſser Salpetersäure wird es hellviolett. Königswasser verwandelt es, wenn auch langsam, in das gewöhnliche braune *Tetrachlorür*, und danach läſst sich durch ein Baryumsalz die Schwefelsäure ausfällen, während vorher stets Iridium in den Niederschlag des Baryumsulfats geht und denselben grün färbt. Eine Lösung des grünen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure wird hell violett, wenn man sie mit übermangans. Kali erhitzt; hat man vorher Salzsäure zugefügt, so entsteht eine intensiv grüne Lösung; ebenso nimmt die salzsaure Lösung auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat eine dunkelgrüne Färbung an. Schweflige Säure entfärbt nicht das grüne Salz. Die violetten oder blauvioletten Färbungen, welche durch Kalihydrat hervorgerufen werden, scheinen die Folge einer Oxydation zu sein, da dieselben an der Luft immer intensiver werden, in einer Wasserstoffatmosphäre sich dagegen nicht bilden. Schweflige Säure bläut zuerst das violette Iridiumsulfat,

nachher entfärbt sie es vollständig. Das violettblaue *Iridiumoxyd* verliert durch Trocknen oder selbst durch längeres Kochen seine Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure theilweise. Die wässerige Lösung des violetten Sulfats verliert beim längeren Kochen ihre Farbe beinahe vollständig; übersättigt man die Lösung wieder mit Kalihydrat, so färbt sie sich aufs Neue und giebt einen reichlichen blauvioletten Niederschlag, der sich mit merkbar blauerer Farbe in verdünnter Schwefelsäure löst. Salzsäure löst das violettblaue Oxyd mit violetter Farbe, welche sich nach und nach in blau, grün und schliefslich in orangegelb umwandelt; Wärme beschleunigt diese Reaction.

F. W. Clarke und O. T. Joslin (1) haben das durch Glühen von Osmiumiridiumabfällen mit Phosphor entstehende sogenannte „geschmolzene Iridium" näher untersucht und dasselbe im Wesentlichen aus einem *Phosphid des Iridiums* Ir_2P bestehend gefunden. — Sie haben ferner das Verhalten des *Platins gegen Phosphor* näher studirt und nachgewiesen, dafs dasselbe mit Phosphor in der Weifsglühhitze zusammenschmilzt. Nach Wegbrennen des überschüssigen Phosphors entsprach das rückständige Product einem *Platinphosphid* Pt_3P_5. Wird dasselbe im fein gepulverten Zustande mit Königswasser ausgekocht, so löst es sich theilweise auf. Der unlösliche Rückstand besitzt die Zusammensetzung PtP, während der in Lösung gegangene Theil Platin und Phosphor im Verhältnifs PtP_2 enthält. Wird das ursprüngliche Phosphid Pt_3P_5 längere Zeit in einer Muffel erhitzt, so verliert es 14 Proc. und es hinterbleibt ein hämmerbares, in Königswasser leicht lösliches Phosphid Pt_2P, das in seiner Zusammensetzung dem Iridiumphosphid entspricht und das wahrscheinlich identisch mit dem schon von Schrötter (2) beschriebenen ist.

H. Debray (3) berichtete über eine neue *Rhodiumverbindung*. Schmilzt man fein vertheiltes Rhodium mit dem 20 oder 30 fachen seines Gewichts Pyrit zusammen, so erhält man eine

(1) Am. Chem. J. 5, 281; Chem. News 49, 285. — (2) JB. f. 1849, 246. — (3) Compt. rend. 97, 1333.

Schmelze, welche mit Salzsäure behandelt, einen aus schwärzlichen halb metallisch aussehenden Schüppchen bestehenden Niederschlag hinterläfst. Dieser schwarze Niederschlag löst sich im feuchten Zustande vollständig in verdünnter Salpetersäure; beim Trocknen verliert er die Löslichkeit in der verdünnten Säure, dagegen ist er noch in concentrirter Salpetersäure löslich, vorausgesetzt, dafs er nicht zu stark getrocknet worden war. Bei 100° getrocknet hält diese Verbindung noch 9,6 Proc. Wasser und 8,6 Proc. Sauerstoff zurück, welche beim stärkeren Erhitzen entweichen (der letztere in Verbindung mit Schwefel als Schwefeldioxyd), und es hinterbleibt ein noch etwas eisenhaltiges *Rhodiumprotosulfür*, das von Königswasser nicht angegriffen wird. Die Zersetzung endigt manchmal unter deutlich wahrzunehmendem Erglühen, wobei eine Spur Schwefel entweicht. Da der schwarze Körper bei hoher Temperatur zerstört wird, so ist klar, dafs er nicht beim Zusammenschmelzen des Rhodiums mit dem Pyrit gebildet sein kann, sondern er mufs erst bei der nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure entstanden sein. Allem Anschein nach hat sich ein *Rhodiumsesquisulfid* gebildet, das oxydirt und hydratisirt geworden ist: $Rh_2S_3 + O_3 + H_2O = Rh_2S_3O_3 . H_2O$. Diese Erscheinung ist ganz analog mit derjenigen, die Er (1) bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf rhodiumhaltiges Blei beobachtet hatte. Eine ähnliche Zusammensetzung scheinen auch die beim Zusammenschmelzen anderer Platinmetalle mit Pyrit beobachteten schwarzen, in Salpetersäure löslichen Rückstände zu besitzen, und es scheint nöthig zu sein, dieselben einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

S. M. Jörgensen (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Chemie der *Rhodiumammoniakverbindungen* (4) ausführlicher

(1) JB. f. 1880, 368. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 433 bis 489. — (3) JB. f. 1882, 360. — (4) Das Rhodiumchloridammoniak ist zuerst (1813) von Vauquelin, später (1828) von Berzelius beobachtet und von Claus (Beiträge z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854, 85; JB. f. 1855, 433) näher untersucht worden.

veröffentlicht. *Chlorpurpureorhodiumsalze.* Als Ausgangspunkt diente ein zusammengesintertes Rhodium von Johnson, Matthey und Co., London, da das geschmolzene Metall von schmelzendem Zink nur äufserst wenig angegriffen wird. Zur Darstellung von *Rhodiumzink* wurden gewöhnlich 10 g Rhodium in schmelzendes Zink eingetragen und damit in einem Porcellantiegel über einem kräftigen Bunsen'schen Brenner zwei Stunden lang erhitzt. Nach langsamem Erkalten löst sich der Zinkregulus leicht vom Tiegel ab und beim Behandeln mit roher Salzsäure wird unter stürmischer Wasserstoffentwicklung alles freie Zink des Regulus aufgelöst, während das *Rhodiumzink* als matt schwarzgraues Pulver zurückbleibt, das sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten schwarzer Krystallnadeln bestehend erweist. Das Rhodiumzink setzt sich sehr leicht zu Boden, wird durch Decantiren gewaschen und dann in concentrirter Salpetersalzsäure gelöst, indem man die Säure zuerst in der Kälte längere Zeit wirken läfst und dann erst erwärmt. Beim schwachen Erwärmen der trockenen Legirung explodirt sie ohne Entwicklung von Gasen und wird dabei in Königswasser unlöslich (1). Nach der Auflösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der dunkelbraunrothe amorphe Rückstand bis auf einen geringen Rest in Wasser gelöst. Zu der etwa 100 ccm betragenden Lösung von Rhodiumchlorid und Chlorzink werden etwa 50 ccm gesättigter Salmiaklösung gefügt, welche etwas schwarzen Iridiumsalmiak abscheidet, welcher abzufiltriren und mit verdünnter Salmiaklösung zu waschen ist. Das Filtrat vom Iridiumsalmiak wird jetzt reichlich mit Ammoniak versetzt, welches einen röthlichgelben Niederschlag *(Rhodiumzinkoxydhydrat?)* erzeugt, der beim Stehen unter der Flüssigkeit, schneller beim Erwärmen in gelbes Rhodiumoxydhydrat übergeht. Beim Eindampfen löst sich der Niederschlag

(1) Es wurde diefs schon von Bunsen, JB. f. 1868, 280, und später von Debray, JB. f. 1880, 368, beobachtet, aber früher von Collet-Descotils, Mém. de la soc. d'Arcueil **1**, 370, bei einer Legirung von Rohplatin und Zink bemerkt.

allmählich und gleichzeitig scheidet sich *Chloropurpureorhodium-chlorid* reichlich in gelben Krystallen ab. Nachdem das Ganze fast bis zur Trockne verdampft, werden etwa 200 ccm halbverdünnter Salzsäure zugesetzt und wird das Gemisch etwa eine Stunde im Wasserbad erhitzt, wobei sich verschiedene Verunreinigungen lösen, welche die Flüssigkeit braungelb färben. Letztere ist noch heifs von dem schweren gelben Salz abzugiefsen, das auf einem Filter mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen wird, bis dieselbe farblos durchfliefst. Das Salz wird zur weiteren Reinigung von einem braunen Körper einmal mit kaltem Wasser gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und die Lösung in überschüssige drittelverdünnte Salzsäure filtrirt, worauf es sich fast chemisch rein als schön hellstrohgelbes Krystallpulver abscheidet. Aus den verschiedenen Lösungen und Rückständen läfst sich auch noch eine ansehnliche Menge Chlorochlorid gewinnen. Um es ganz rein zu erhalten, krystallisirt man es aus heifsem verdünntem Ammoniak um, löst die beim Abdampfen hinterbleibenden Krystalle in heifsem Wasser und filtrirt die Lösung in drittelverdünnte Salzsäure. Man erhält so das Salz als ganz hell schwefelgelblichweifses Krystallpulver, das keinen Stich mehr ins Bräunliche, sondern eher einen äufserst schwachen ins Grünliche zeigt. Auch aus ganz unreinem Rhodium läfst sich auf diese Weise reines *Rhodiumchloridammoniak* erhalten. Die schönsten Krystalle werden aus schwach salzsaurer oder aus ammoniakalischer Lösung erhalten; sie sind nach den Bestimmungen von H. Topsoë rhombisch; a : b : c = 0,9895 : 1 : 1,5522, kleine gelbliche diamantglänzende Combinationen von zwei im Gleichgewicht ausgebildeten Domen (101) . (011). Es ist vollkommen isomorph mit dem Chloropurpureokobaltchlorid; sein spec. Gewicht ist bei 18,4° 2,072, bezogen auf Wasser von 4°; bei 14° bedarf es 179 Thle. Wasser zur Lösung; in Weingeist ist es unlöslich, in kalter halbverdünnter Salzsäure ebenfalls, in heifser Salzsäure löst es sich wenig, scheidet sich aber wieder vollständig beim Erkalten ab. Es ist sehr beständig beim Erhitzen; erst bei 200° fängt es an dunkler zu werden, ohne dafs jedoch ein

erheblicher Gewichtsverlust bemerkbar wäre; beim Erhitzen über der Lampe decrepitirt das krystallisirte Salz heftig, das amorphe nicht; beim Glühen in trockenem Chlor wird es in Rhodiumchlorid verwandelt; beim Glühen in Chlorwasserstoff hinterbleibt metallisches Rhodium; beim Glühen im Kohlensäurestrom zersetzt es sich nach der Gleichung: $(Rh_2 . 10 NH_3)Cl_2 . Cl_4 = 2 Rh + 6 NH_4Cl + 2 NH_3 + 2 N$. Beim Glühen in trockenem Wasserstoff bildet sich Rhodium, Salmiak und Ammoniak; von letzterem zersetzt sich ein Theil in Stickstoff und Wasserstoff. Durch Reductionsmittel wird es leicht zersetzt. Zink und Salzsäure oder Natron scheidet metallisches Rhodium ab, auch Natriumamalgam wirkt ähnlich, dagegen ist es ungemein beständig gegen saure Oxydationsmittel. Chlor- oder Bromwasser, selbst Königswasser, Salpetersäure, übermangans. Kali wirken nicht zersetzend ein. Alkalischen Oxydationsmitteln widersteht es weniger gut, mit unterchlorigs. Natron erwärmt entwickelt sich Stickstoff und es entsteht eine olivengrüne Lösung, die beim Stehen einen schwarzgrünen voluminösen Niederschlag absetzt. Die kalt gesättigte Lösung giebt mit Salzsäure eine fast vollständige Fällung; verdünnte Bromwasserstoffsäure giebt ein fast weifses Krystallpulver des Chlorobromids; Jodkalium hellgelbe diamantglänzende Octaëder des Chlorojodids; verdünnte Salpetersäure einen fast weifsen krystallinischen Niederschlag des Chloronitrats; Natrium- oder Wasserstoffplatinchlorid chamoisgelbe Krystallaggregate; Fluorsiliciumwasserstoff glänzende, fast weifse Krystallblätter; Natriumquecksilberchlorid fast schneeweifse lange dünne Nadeln; Kaliumquecksilberjodid eine schwefelgelbe Fällung von langen dünnen Nadeln. Wird vorher reichlich Jodkalium, dann Kaliumquecksilberjodid zugesetzt, so wird ein fast farbloser Niederschlag von prachtvoll diamantglänzenden rhombischen Tafeln erhalten. Natriumrhodiumchlorid giebt einen voluminösen, kaum krystallinischen, rosen- bis carmoisinrothen Niederschlag, unterschwefels. Natron fast farblose glänzende lange Nadeln, chroms. Kali einen schwefelgelben, aus sehr kleinen rhombischen Tafeln, dichroms. Kali einen reichlichen, aus gelben langen Nadeln bestehenden

Niederschlag. Oxals. Ammon fällt erst bei längerem Stehen einen weifsen Niederschlag von langen, gerade abgeschnittenen Nadeln; Pikrinsäure giebt auch in der verdünnten Lösung einen Niederschlag von gelben seideglänzenden Nadeln; Schwefelammonium scheidet erst auf Zusatz von Weingeist einen gelben, voluminös krystallinischen Niederschlag ab, welcher beim Stehen sich in orangerothe glänzende, unter dem Mikroskop als grofse rhomboëderähnliche, kurze mono- oder triklinische Säulen erscheinende Krystalle sich verwandelt. Schwefels. Ammon, phosphors. und pyrophosphors. Natron, Ferro- und Ferricyankalium, Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgoldchlorid geben keine Niederschläge. In diesem ganzen Verhalten zeigt sich die unverkennbarste Aehnlichkeit des Rhodiumsalzes mit dem Chloropurpureokobalt- und -chromchlorid. Besonders entscheidend für seinen Charakter als Chloropurpureosalz ist sein Verhalten gegen Silberoxyd und Wasser, durch welches in der Kälte nur vier von den sechs Chloratomen abgeschieden werden. Es bildet sich ein hellgelbes, stark alkalisches Filtrat, welches nur *Chlorpurpureorhodiumhydrat* enthält; eine Base, die an Stärke dem Kali- oder Natronhydrat gleichkommt, aus der Luft Kohlensäure anzieht, schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniumsalzen austreibt und aus Metallsalzen die entsprechenden Oxydhydrate ausfällt. Bei langem Stehen in der Kälte oder augenblicklich beim Erwärmen geht es allmählich in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydrat über. Es ergiebt sich diefs daraus, dafs die erkaltete Lösung durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird; dafs Silbernitrat jetzt reichlich Chlorsilber fällt; dafs in der mit Salzsäure übersättigten Lösung Ferridcyankalium sofort einen rothbraunen krystallinischen Niederschlag von *Roseorhodiumferricyanid*, pyrophosphors. Natron eine weifse, in überschüssigem Pyrophosphat lösliche, aber sogleich wieder als weifser seideglänzender Niederschlag von sechsseitigen Tafeln sich abscheidende Fällung giebt; dafs ferner Wasserstoffplatinchlorid auf Zusatz von Magnesiumsulfat einen gelben seideglänzenden, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Niederschlag von *Roseorhodiumsulfatplatinchlorid* erzeugt, dafs

schliefslich die erhitzt gewesene alkalische Lösung, mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, 2 Mol. Chlorsilber bildet, so dafs das Filtrat *Roseorhodiumhydrat* enthält, aus welchem sich mit Leichtigkeit verschiedene Roseorhodiumsalze darstellen lassen. Auch durch andere alkalische Agentien geht das Chloropurpureochlorid in Roseosalz über. Schon Claus (1) fand, dafs das Chloropurpureochlorid mit Kali oder Natron gekocht werden kann, ohne Ammoniak abzugeben. Die erhaltenen fast farblosen Lösungen enthalten basisches Roseorhodiumchlorid. Auch beim Umkrystallisiren aus Ammoniak wird es zuerst in Roseochlorid übergeführt, das dann beim Kochen mit Wasser wieder zu Purpureosalz wird. *Chlorpurpureorhodiumnitrat*, $(Rh_2, 10NH_3)Cl_2.(NO_3)_4$, bildet sich, wenn man die heifse Lösung des Chlorochlorids in concentrirte Salpetersäure einfliefsen läfst, als weifser krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, nicht gut ausgebildeten, anscheinend octaëdrischen verwachsenen Kryställchen bestehend. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt bildet es hellgelbe, ziemlich grofse, aber schlecht ausgebildete, stark gestreifte Krystalle; es löst sich schwer, doch erheblich leichter als das Chlorid in Wasser; in siedender Natronlauge löst es sich als Roseosalz. Seine wässerige Lösung wird sogleich durch Fluorsiliciumwasserstoff unter Abscheidung des charakteristischen Siliciumfluorids gefällt; Silbersalze geben erst nach langem Kochen einen Niederschlag. *Chloropurpureorhodium-Siliciumfluorid*, $(Rh_2, 10NH_3) . Cl_2 . (SiF_6)_2$, bildet schön glänzende Blätter, die fast weifs, nur mit einem Stich ins Strohgelbe, sind und unter dem Mikroskop in rhombischen, gewöhnlich rein rhomboïdalen Tafeln von $72^1/_2$ bis 73^0 erscheinen, somit isomorph mit den Kobalt- und Chromsalzen sind. An der Luft zum Glühen erhitzt, hinterläfst das Salz ganz kieselsäurefreies Rhodiumoxyd, in Wasserstoff und Kohlensäure reines Rhodium. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, in Natronlauge löst es sich, aber als Roseosalz. Salzsäure und

(1) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpart 1854, 85; JB. f. 1855, 433.

Salpetersäure verwandeln es in Chlorochlorid resp. Chloronitrat. *Chloropurpureorhodium-Platinchlorid*, $(Rh_2, 10NH_3)Cl_2 . (PtCl_6)_2$, scheidet sich beim Fällen des Chlorochlorids mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich und vollständig als chamoisgelber krystallinischer, in kaltem Wasser ganz unlöslicher Niederschlag ab. — *Chloropurpureorhodiumsulfate. Saures Sulfat*, $2[(Rh_2, 10NH_3)Cl_2 . (SO_4)_2] . 3H_2SO_4$, wird beim Zusammenreiben des Chlorochlorids mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen der öligen Masse, nachdem der Chlorwasserstoff entwichen, mit warmem Wasser erhalten. Der weifse feinnadelige Niederschlag, der sogleich entsteht, löst sich beim Umrühren zu gelber Flüssigkeit, und nach dem Filtriren scheidet letztere beim Stehen eine reichliche Menge schöner hellschwefelgelber glänzender Prismen von Centimeterlänge ab, die nach dem Abgiefsen der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier und Waschen mit Alkohol gereinigt werden. Bei 100° behält es sein Aussehen und verliert nichts an Gewicht, beim stärkeren Erhitzen zeigt es Neigung zum Decrepitiren und schmilzt zu einer orangerothen Masse, die beim stärkeren Erhitzen poröses Rhodiumoxyd hinterläfst. In kaltem Wasser löst es sich schwierig, beim Erwärmen ziemlich leicht. Silbernitrat erzeugt erst beim längeren Kochen einen Niederschlag; gegen Salzsäure, Platinchlorid und Kieselflufssäure verhält es sich wie die anderen Chloropurpureosalze. Mit Jod in Jodkalium entsteht ein olivengrüner cantharidenglänzender Niederschlag von rectangulären und rhomboïdalen Tafeln eines *Perjodidsulfats*. Das *normale Sulfat*, $(Rh_2, 10NH_3)Cl_2 . (SO_4)_2 . 4H_2O$, wird durch Neutralisiren des Chloropurpureohydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen, oder aus der sauren Mutterlauge des sauren Sulfats durch Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Weingeist erhalten. Die heifse wässerige Lösung scheidet beim Erkalten hellschwefelgelbe, halbcentimeterlange Prismen ab, welche schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich sind. An gewöhnlicher Luft verwittert es nicht, neben Vitriolöl und noch leichter bei 100° verliert es alles Wasser. *Chloropurpureorhodiumcarbonat*, $(Rh_2, 10NH_3)Cl_2 . (CO_3)_2 . 2H_2O$,

wird durch Zusammenreiben des Chlorochlorids mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Fällen des Filtrats mit Weingeist als hellgelbes Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskop in kurzen, häufig gerade abgeschnittenen vier- und sechsseitigen Prismen erscheint. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl oder bei 100°, aber schon bei 115° färbt es sich dunkler und verliert an Gewicht; in Wasser löst es sich leicht mit stark alkalischer Reaction, die Lösung läfst sich ohne erkennbare Veränderung bis zum Sieden erhitzen; selbst die zur Trockne gebrachte Lösung enthält noch reichlich Chloropurpureocarbonat, aber gleichzeitig ist auch Roseosalz entstanden, wie sich aus der rothbraunen Fällung der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung durch Ferricyankalium ergiebt. — *Brompurpureorhodiumsalze. Brompurpureorhodiumbromid,* $(Rh_2, 10NH_3)Br_2 . Br_4$, kann aus reinem Rhodiumzink durch Auflösen desselben in Brom und Bromwasserstoff, Eindampfen mit Ammoniak u. s. w. ganz wie das Chlorochlorid dargestellt werden. Zweckmäfsiger ist es jedoch, das Bromobromid aus dem gereinigten Chlorochlorid darzustellen, indem man dasselbe durch Kochen mit Natronlauge in basisches Roseosalz verwandelt, die farblose Lösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt und das sich ausscheidende sowie durch Waschen mit Bromwasserstoffsäure, schliefslich Weingeist, zu reinigende Roseorhodiumbromid durch längeres Liegen, oder durch Erwärmen auf 100°, oder durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in das Bromobromid überführt. Eine andere Methode besteht darin, dafs man zunächst Roseorhodiumhydrat bildet, indem man das Chlorochlorid mit Silberoxyd und Wasser erhitzt und das das Roseohydrat enthaltende Filtrat mit Bromwasserstoff neutralisirt, dann mit noch eben so viel halbverdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Salz bildet aus kochendem Wasser krystallisirt schöne tiefgelbe, nicht sehr grofse Krystalle, nach Topsoë rhombisch; $a : b : c = 0,9919 : 1 : 1,5542$, anscheinend octaëdrische Combinationen der beiden Domen (101) . (011), aufser welchen noch sehr kleine Flächen der zwei Pinakoïde (001) . (100) beobachtet werden.

Das spec. Gewicht wurde bei 17,5° zu 2,650 und 2,643 (bezogen auf Wasser von 4°) bestimmt. In Wasser löst es sich schwieriger als das Chlorochlorid, gar nicht in verdünnter Bromwasserstoffsäure und Weingeist; bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers und decrepitirt auf der Flamme, jedoch schwächer als das Chlorochlorid. Gegen Reagentien verhält es sich ähnlich wie das Chlorochlorid. *Bromopurpureorhodiumnitrat*, $(Rh_2, 10 NH_3)Br_2 . (NO_3)_4$, wird durch Einfiltriren der heifsen Bromobromidlösung in halbverdünnte Salpetersäure als gelber Niederschlag erhalten. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in gröfseren octaëdrischen Krystallen, die jedoch wenig scharf ausgebildet sind; es ist weit leichter in Wasser löslich als das Bromobromid. *Bromopurpureorhodium-Siliciumfluorid*, $(Rh_2, 10 NH_3)Br_2 . (SiF_6)_2$, bildet schön glänzende schwefelgelbe Blätter, löslich in siedendem Natron als Roseosalz. *Bromopurpureorhodium-Platinbromid*, $(Rh_2, 10 NH_3)Br_2 . 2 PtBr_6$, wird auf Zusatz von Natriumplatinbromid zu der Lösung des Bromobromids in goldglänzenden, kleinen gelblichrothen Krystallaggregaten, oder aus siedender Lösung in gröfseren, tief zinnoberrothen Krystallen erhalten, welche fast ganz unlöslich in Wasser sind. — *Jodopurpureorhodiumsalze. Jodopurpureorhodiumjodid*, $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . J_4$, kann ähnlich wie das Bromobromid aus dem Roseohydrat durch Uebersättigen mit Jodwasserstoffsäure und längeres Kochen auf dem Wasserbade, Waschen des gelbbraunen krystallinischen Niederschlags mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, dann mit Wasser, schliefslich Alkohol dargestellt werden. Um hieraus reine Jodopurpureosalze zu erhalten, wird das rohe Jodid wiederholt mit halbverdünnter Salzsäure zusammengerieben, wodurch es in Jodochlorid übergeht, dieses mit Salzsäure gewaschen, in heifsem Wasser gelöst, die Lösung in überschüssige drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt, und das dadurch abgeschiedene reine Jodochlorid zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft sowie schliefslich bei 100° getrocknet. Aus diesem Jodochlorid lassen sich leicht die anderen Jodopurpureosalze darstellen, namentlich auch das Jodojodid, durch

Einfiltriren der Jodochloridlösung in Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure, wodurch es sich als orangegelbes Pulver sofort abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird es in schönen kleinen Krystallen von der Farbe des dichroms. Kali's erhalten. Die Krystallform ist rhombisch, a : b : c = 0,979 : 1 : 1,545, langgestreckte, häufig nach dem Pinakoïd (100) abgeplattete Combinationen (100), (101), (011), aufser welchen noch (120) und (001) beobachtet werden. Die Krystalle sind hohl und zerfressen und die etwas gröfseren durch paralleles Zusammenwachsen mehrerer Individuen gebildet. Das spec. Gewicht fand Er bei 14,8° zu 3,110, bei 16,2° zu 3,120 (bezogen auf Wasser von 4°). Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit schwach orangegelber Farbe, erheblich leichter in heifsem, nicht löslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Kochen mit Wasser verändert es nicht, mit Ammoniak geht es leichter, mit Natron sehr leicht in Roseosalz über. Mit Silberoxyd entsteht eine gelbe alkalische Lösung, wahrscheinlich des Jodohydrats, die sich aber in Gegenwart von Silberoxyd leicht entfärbt, unter Bildung von Roseohydrat. *Jodopurpureorhodiumchlorid*, $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . Cl_4$, bildet ein chromgelbes Krystallpulver, aus vielerlei Aggregaten sehr kleiner, wahrscheinlich octaëdrischer Formen bestehend. Schon in kaltem Wasser löst es sich leicht und kann aus heifsem umkrystallisirt werden. In Salzsäure und Weingeist ist es unlöslich. Die kalt gesättigte gelbe Lösung wird durch Jodwasserstoff oder Jodkalium, durch Brom- und Chlorwasserstoffsäure, durch Salpetersäure, starke Kieselfluorwasserstoffsäure, Wasserstoffplatinchlorid, Calciumplatinjodid, Natriumquecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid gefällt. Letzterer Niederschlag besteht aus diamantglänzenden, intensiv gelben mehrere Millimeter breiten Blättern, die unter dem Mikroskop wesentlich als rhombische Tafeln von 85 und 95° erscheinen. Innerhalb der Flüssigkeit verändert sich das blätterige Salz in ein orangerothes, das unter dem Mikroskop als Aggregat feiner Nadeln erscheint. Chroms. Kali liefert nach kurzem Stehen ein hellchromgelbes Krystallpulver, dichroms. Kali sofort einen

orangerothen, aus mikroskopischen farrenkrautartigen Aggregaten bestehenden Niederschlag, unterschwefels. Natron beim Stehen einen schön glänzenden, krystallinischen, gelben, aus vier- bis sechsseitigen, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen bestehenden Niederschlag. Oxals. Ammon fällt nicht. *Jodopurpureorhodiumnitrat,* $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . (NO_3)_4$, bildet aus heifsem Wasser umkrystallisirt scharf ausgebildete kleine Octaëder, ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Weingeist. *Jodopurpureorhodium-Siliciumfluorid,* $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . (SiF_6)_2$, stark glänzende hellchromgelbe Blätter, fast unlöslich in kaltem Wasser. *Jodopurpureorhodium-Platinjodid,* $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . (PtJ_6)_2$, fällt beim Versetzen der Lösung des Jodochlorids oder Jodonitrats mit Calciumplatinjodid als schwarzer, aus sehr kleinen Krystallaggregaten bestehender Niederschlag aus. *Jodopurpureorhodiumsulfat,* a) *gewässertes normales,* $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . (SO_4)_2 . 6 H_2O$, entsteht, wenn man die beim Zusammenreiben von reinem Jodochlorid mit concentrirter Schwefelsäure gebildete pflasterähnliche orangegelbe Masse nach dem Entweichen des Chlorwasserstoffs in kaltem Wasser löst und mit wenig Weingeist versetzt, worauf sich eine reichliche Menge ziemlich grofser orangegelber Krystalle abscheidet, welche mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Dieselben verwittern nicht an der Luft, aber neben Vitriolöl und beim Erwärmen auf 100°. Das Salz löst sich ziemlich schwierig, selbst in heifsem Wasser. Seine Lösung giebt mit Jod in Jodkalium kein Perjodidsulfat, sondern nur Jodojodid. b) *wasserfreies normales,* $(Rh_2, 10 NH_3)J_2 . (SO_4)_2$, bildet sich, wenn die Mutterlauge von a) mit viel Weingeist ausgefällt, der Niederschlag säurefrei gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und die warme Lösung mit etwas Weingeist versetzt wird. Beim Stehen scheiden sich dann diamantglänzende, orangegelbe, quadratische Blätter ab, welche wasserfrei sind, über der Lampe etwas decrepitiren, im Uebrigen aber die Reactionen des normalen Jodosulfats zeigen. — Um die Frage zu entscheiden, ob die Ammoniumverbindungen der hexavalenten Metalldoppelatome als primär oder

als secundär oder sogar als tertiär aufzufassen seien, hat Er versucht, aus *Pyridin* und *Rhodiumchlorid* ähnliche Verbindungen darzustellen. *Dichlortetrapyridinrhodiumchlorid*, (Rh_2, $8\,C_5H_5N)Cl_4 . Cl_2$, wird durch Auflösen von Rhodiumzink in Königswasser, Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne und Versetzen des in Wasser gelösten Rückstandes mit 20 Mol. Pyridin auf 2 At. Rhodium erhalten. Die Lösung bleibt zunächst klar, färbt sich aber beim Erhitzen gelb, und nach etwa zweistündigem Verweilen im Wasserbade scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge gelber glänzender Prismen ab, welche auf Zusatz von 1 Vol. concentrirter Salzsäure sich noch vermehren. Die Krystalle werden abfiltrirt, zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schliefslich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim ruhigen Erkalten gesteht die Lösung zu einem Magma flacher, glänzender, schön hellgelber, oft centimeterlanger Nadeln (unter dem Mikroskop dünne rhombische Tafeln von 64°). Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu einem schwarzen Oel und hinterläfst beim Glühen Rhodium; in kaltem Wasser ist es schwer, in Weingeist leicht, in Aether und kalter Salzsäure nicht löslich. Aus heifser Salzsäure, selbst concentrirter, kann es umkrystallisirt werden. Aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung fällen verdünnte Salpeter-, Salz-, Bromwasserstoffsäure sowie Jodkalium das entsprechende Dichloronitrat u. s. w., auch verdünnte Schwefelsäure sowie Kieselflufssäure geben nach einigem Stehen ähnliche Niederschläge. Quecksilberchlorid fällt gelblichweifs, voluminös, krystallinisch, Ferricyankalium reichlich gelb, krystallinisch, Wasserstoffplatinchlorid chamoisgelb, Goldchlorid sehr reichlich schwefelgelb, chroms. Kali gelb, dichroms. Kali reichlich orangegelb, dithions. Natron unvollständig, fast farblos seideglänzend, Rhodankalium weifs, voluminös, kaum krystallinisch. Beim Fällen mit Silbernitrat scheiden sich in gelinder Wärme nur 2 At. Chlor als Chlorsilber ab, beim Zusammenreiben mit überschüssigem Silberoxyd entsteht ein gelbes, stark alkalisches Filtrat, welches *Dichlortetrapyridinrhodiumhydrat* enthält, das Kohlensäure an-

zieht, Ammoniak austreibt, Magnesiahydrat aus Magnesiumsalzen fällt und sonstige stark basische Eigenschaften zeigt. Die Lösung verträgt kurzes Erhitzen auf 100°, bei längerer Dauer tritt geringe Zersetzung unter Auftreten von schwachem Pyridingeruch ein. Der gröfste Theil bleibt jedoch unzersetzt. Roseosalze lassen sich somit nicht darstellen. Das Chlorid löst sich auch in siedendem Natron unzersetzt; bei längerem Kochen tritt tiefere Zersetzung, durch Pyridingeruch angezeigt, ein. Mit reichlichem Ammoniak auf dem Wasserbad erhitzt wird das Chlorid sehr schnell zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben verliert es nur 2 At. Chlor als Chlorwasserstoff. Das *Dichloronitrat*, $(Rh_2, 8\,C_5H_5N)Cl_4 . (NO_3)_2$, wird durch Einfiltriren der Lösung des Chlorids in halbverdünnte Salpetersäure als hellgelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen, sowie in wässeriger Lösung, verhält es sich wie das Chlorid. *Dichlorobromid*, $(Rh_2, 8\,C_5H_5N)Cl_4 . Br_2$, wird wie das Chlorid nur mittelst Bromwasserstoffsäure dargestellt; es ähnelt ganz dem Chlorid. *Dichlorosulfat*, $(Rh_2, 8\,C_5H_5N)Cl_4 . SO_4$, wird aus der kalt gesättigten wässerigen Chloridlösung durch Schwefelsäure abgeschieden, oder läfst sich auch durch Zusammenreiben des trockenen Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Man verdünnt nach Entweichen der Chlorwasserstoffsäure mit warmem Wasser, worauf sich der zunächst entstehende Niederschlag zur hellgelben Flüssigkeit löst, die beim Erkalten zu einem Magma dünner rhombischer, hellgelber, glänzender Blätter gesteht. Dieselben werden abgesaugt, mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Der Körper löst sich leichter als das Chlorid, seine Lösung verhält sich ganz wie die des Chlorids. *Dichlortetrapyridinrhodium - Platinchlorid*, $(Rh_2, 8\,C_5H_5N)Cl_4 . PtCl_6$, bildet einen seideglänzenden, chamoisgefärbten Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sehr kleinen, gewöhnlich unregelmäfsig ausgebildeten und vielfach verwachsenen Tafeln bestehend sich erweist. In Wasser ist es sehr schwer löslich, in Weingeist fast ganz unlöslich; es schmilzt beim Erhitzen. Die *Constitution* des Dichlortetrapyridinrhodiumchlorids wird

zweifellos durch die Formel : $Cl_4Rh_2(C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . Cl)_2$ ausgedrückt. Hier, wo von einer secundären oder tertiären Verbindung keine Rede sein kann, ist ein unzweideutiges Beispiel von der normalen Homologie des pentavalenten Stickstoffs gegeben, in demselben Sinne, wie bei dem tetravalenten Kohlenstoff solche Verbindungen normal homolog genannt werden, die sich aus den normalen Paraffinen durch identische Substitution ableiten. Für die Existenz der den secundären und tertiären Kohlenstoffverbindungen entsprechenden Stickstoffverbindungen wäre noch der Beweis zu erbringen. — Im Anschluſs an diese Untersuchungen theilt Er noch einige vorläufige Versuche über das *Atomgewicht des Rhodiums* mit. Da sich das Chloropurpureorhodiumchlorid sowie die entsprechende Bromverbindung wegen ihrer ungemeinen Beständigkeit mit groſser Garantie für Reinheit darstellen lassen, ihr Rhodiumgehalt ferner mit groſser Schärfe durch bloſses Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure gefunden werden kann und da sie auſser Rhodium nur Elemente enthalten, deren Atomgewichte zu den am sichersten festgestellten gehören, so hat Er versucht, durch Analyse jener Salze das Gewicht des Rhodiumatoms zu bestimmen. Aus Seinen übereinstimmenden Analysen ergiebt sich mit groſser Wahrscheinlichkeit Rh = 103, was mit dem von Berzelius bestimmten Werth 104,36 ziemlich gut übereinstimmt.

Th. Wilm (1) berichtet über ein neues *Rhodiumsalz*. Er hatte schon früher (2) bei Seinen Arbeiten über Platinmetalle und der daran geknüpften Gewinnung von Rhodium wohlausgebildete sechsseitige Tafeln von rein himbeerrother Farbe beobachtet, dieselben aber nicht in reiner Form zu erhalten vermocht. Ganz reines Rhodiummetall, welches der Hauptsache nach aus dem Chlorpurpureorhodiumchlorid (3) gewonnen war, wurde mit Kochsalz gemengt und im feuchten Chlorstrom bei Rothgluth aufgeschlossen, was bei dem ganz reinen Metall viel schwieriger gelingt, als wenn es mit Iridium und Ruthenium

(1) Ber. 1883, 3033. — (2) JB. f. 1881, 306; f. 1880, 365. — (3) Dieser JB. S. 442.

gemengt ist. Behandelt man die Masse nach dem Aufschliefsen mit Wasser, so bleiben neben dem unaufgeschlossenen Metallpulver noch zum Theil auf der Lösung schwimmende, von derselben scheinbar nicht benetzbare rothe Körnchen und Pünktchen, welche sich auch beim Erwärmen nicht lösen und wahrscheinlich aus dem schon von Claus beschriebenen unlöslichen indifferenten Rhodiumsesquichlorid bestehen, zurück. Das unaufgeschlossene Metallpulver wird bei einer zweiten Behandlung mit Chlor und Kochsalz noch weniger aufgeschlossen, und selbst nach dem Glühen im Wasserstoff erhält man kaum nennbare Mengen aufgeschlossenen Products. Läfst man es aber längere Zeit an der Luft liegen, so geht das Aufschliefsen, wie früher, wieder leichter von Statten. Aus den erhaltenen rothen Lösungen läfst sich durch Krystallisiren das Natriumdoppelsalz des Rhodiumsesquichlorids sehr schwierig erhalten; das überschüssige Chlornatrium läfst sich jedoch durch Versetzen der concentrirten kalten Lösungen mit überschüssiger Salzsäure sehr vollständig entfernen. Die so vom Chlornatrium befreiten, mit Königswasser oxydirten Lösungen werden nach Verjagen der überschüssigen Salzsäure und Concentriren mit Chlorammonium versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Im Falle einer Beimengung von Iridium oder Ruthenium scheiden sich deren Doppelsalze zuerst aus, doch mufs die Lösung Königswasser enthalten, wie diefs auch Bedingung für die Bildung des neuen Doppelsalzes ist. Enthält die Lösung kein oder nur sehr wenig Königswasser, so krystallisirt meist nur das *Salz der ersten Reihe* Rh_2Cl_6, $6NH_4Cl . 3H_2O$ in schönen langen vierflächigen Säulchen von rubinrother Farbe aus, oder wenn die Lösung längere Zeit erwärmt und abgedampft wird, das *Salz der zweiten Reihe* Rh_2Cl_6, $4NH_4Cl . 2H_2O$ in krystallinischen Krusten von dunkel rothbrauner Farbe, unter dem Mikroskop oktaëderartige kurze Pyramiden zeigend. Ist aber die Lösung von vornherein stark königswasserhaltig und ein kleiner Ueberschufs von NH_4Cl zugegen, so scheiden sich nach der Concentration schön glitzernde rein himbeerrothe flache Krystalle aus, die unter dem Mikroskop regelmäfsige sechsseitige Platten zeigen. Dafs die Gegenwart

eines Ueberschusses von Königswasser die Hauptbedingung der Bildung dieser Krystalle ist, beweist die Umwandlung der Krystalle der Salze erster und zweiter Reihe in jene durch Königswasser. Die neuen Krystalle, welche nach Abgiefsen der Mutterlauge mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet werden können, haben die Zusammensetzung $Rh_2Cl_4 . 8 NH_4Cl . 7 H_2O$. Es ist somit ein einem *neuen Chlorid des Rhodiums angehörendes Doppelsalz.* Als besonders eigenthümlich ist seine Zersetzung durch Wasser anzuführen. Löst man es in Wasser, so geht die anfangs rein himbeerrothe Farbe der Lösung beim Stehen und schneller beim Erwärmen in die mehr rubinrothe des Salzes der ersten Reihe und weiter in die mehr gelbrothe des Salzes der zweiten Reihe über. Besonders schön läfst sich dieses auch an einem fertigen Krystall unter dem Mikroskop beobachten. Trotz wiederholter Reinigung der zur Darstellung des neuen Salzes verwandten Rhodiumpräparate bleibt in der Mutterlauge noch eine geringe Menge eines fremden Körpers, welcher derselben eine deutliche rein gelbe Farbe verleiht. Es war Ihm noch nicht möglich, Genaueres über die Natur des fraglichen Körpers festzustellen, doch zeigen einige damit angestellte Reactionen, dafs jenes dem Rhodium so hartnäckig anhaftende Metall es sein mufs, welches auf gewisse Reactionen des Rhodiums so modificirend einwirkt. — Zum Schlufs theilte Er noch einige vergleichende *Reactionen* Seines neuen Salzes mit. Ammoniak, welches mit dem Salz erster Reihe einen gelben Niederschlag von Rhodiumsesquioxydhydrat hervorbringt, giebt in der Lösung des beschriebenen Salzes weder in der Kälte noch beim Kochen eine Trübung. In der gelben Mutterlauge giebt Ammoniak anfangs kaum eine Trübung, beim Kochen scheidet sich aber ein feiner weifslich gelber Niederschlag aus. Schwefelwasserstoff erzeugt in der Rhodiumsalzlösung in der Kälte keinen, beim Kochen einen zuerst gelben, dann schwarzbraunen Niederschlag; in der gelben Mutterlauge eine zuerst gelblich rosa, dann hellbraun werdende Färbung, beim Kochen einen braunen Niederschlag; Kalihydrat färbt die Rhodiumsalzlösung bald gelb; auf die gelbe Mutterlauge wirkt es wie Ammoniak.

Derselbe (1) machte eine vorläufige Mittheilung über einen bei der Bestimmung der *Platinmetalle im Platinerz* aufgefundenen *neuen Körper*. Behandelt man die Platinerzlösung zuerst mit kohlens. Baryt und nach dem Lösen des Barytniederschlags in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen Niederschlag, in welchem sich aufser Kupfer und Spuren von Blei auch alle Platinmetalle vorfinden. Werden die von der noch Rhodium enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirten Schwefelmetalle durch Wasserstoff reducirt, zuerst mit Salpetersäure, dann mit Königswasser erschöpft und der unlöslich bleibende schwarzgraue Rückstand mit Chlornatrium gemengt im feuchten Chlorstrom aufgeschlossen, so hinterbleibt nach Entfernung der leicht löslichen Doppelsalze ein hellgraues unlösliches Pulver, welches der weiteren Einwirkung von Chlornatrium und Chlor widersteht. Schmilzt man dasselbe mit reinem kohlens. Natrium, so bleibt nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser oder Salzsäure ein ziemlich schwerer schneeweifser undeutlich krystallinischer Niederschlag zurück, während beigemengtes Ruthenium und Eisen in Lösung gehen. Dieser weifse, höchst beständige Körper liefs sich bis jetzt noch nicht in Lösung überführen. Weder durch Schmelzen mit Soda oder saurem schwefels. Kali, noch durch Säuren, Königswasser oder Alkalien wird er gelöst oder angegriffen. Mit heifser concentrirter Schwefelsäure giebt er eine klare Lösung, aber der geringste Wasserzusatz scheidet ihn wieder unverändert ab. Beim Erhitzen im Wasserstoff tritt keine Gewichtsveränderung ein, nur die weifse Farbe geht nach und nach in eine graue über. Auch in wässeriger Fluorwasserstoffsäure löst sich diese Verbindung nicht, sondern wandelt sich nur in schöne glänzende durchsichtige mikroskopische Nadeln um, welche aber in Wasser unlöslich sind. Ebensowenig läfst sich durch anhaltendes Digeriren mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium eine lösliche Doppelverbindung darstellen. Die Phosphorsalzperle wird durch diesen Körper

(1) Ber. 1888, 1298.

weder gefärbt noch getrübt, sondern bleibt kalt wie heifs klar und farblos.

Derselbe (1) theilte ferner zur Vervollständigung Seiner früheren (2) Mittheilungen über *Platinmetalle* noch einige weitere Notizen, besonders über die Verarbeitung der letzten in Königswasser unlöslichen Reste mit. Nach Aufschliesung dieser Reste nach Wöhler's Methode mit Chlor und Chlornatrium hinterbleibt ein schwarzes Pulver, das der weiteren Einwirkung dieser Agentien widersteht, dessen metallische Natur aus seinem Verhalten gegen Wasserstoff, wobei unter beträchtlicher Erwärmung und reichlicher Wasserbildung eine Reduction und Wasserstoffocclusion stattfand, deutlich hervorging. Dasselbe wurde, nachdem alles Rhodium und Iridium daraus entfernt war, mit Soda zusammengeschmolzen und die graue Schmelze mit Wasser digerirt, wobei eine intensiv gelbbraune Lösung, ähnlich der von Iridiumsalmiak, erhalten wurde; allmählich bedeckte sich der Platintiegel mit einem in allen Farben spielenden blaugrauen Ueberzug, während die Lösung heller zu werden schien. Dieser blaugraue Ueberzug wurde nach dem Abspritzen mit Wasser in Salzsäure gelöst und mit Salmiak versetzt, wodurch ein wie Iridiumsalmiak aussehender krystallinischer Niederschlag entstand, dem sich aber nach längerem Stehen auch noch andere Kryställchen von brauner Farbe beimengten. Höchst wahrscheinlich lag hier ein mit Spuren von Iridium vermischtes Rutheniumdoppelsalz vor. Das röthlich gelbe Filtrat der Schmelze wurde beim Stehen allmählich trübe und beim Eindampfen schied sich unter vollständiger Entfärbung ein zum gröfsten Theil aufschwimmendes schwarzgraues Pulver in geringer Menge aus, das in Salzsäure löslich war und nach der Oxydation mit Salpetersäure auf Zusatz von Salmiak eine schwarze krystallinische Ausscheidung, wahrscheinlich aus Iridium- und Rutheniumsalmiak bestehend, erzeugte. Das Hauptproduct der Schmelzung mit Soda bildet der schwarze von der wässerigen Lösung abfiltrirte Rückstand. Kalte Salzsäure löst daraus einen Theil der wahr-

(1) Ber. 1883, 1524. — (2) JB. f. 1880, 365; f. 1881, 306; f. 1882, 359.

scheinlich als Oxyde vorhandenen Metalle mit brauner, heiße dagegen mit tief violettschwarzer tintenartiger Farbe auf, welche beim längeren Kochen mit der Säure schliefslich braungelb wird. Dampft man mit Salpetersäure ein, so erhält man eine tief kirschrothbraune Flüssigkeit, aus welcher Salmiak beim Stehen dunkle, beinahe schwarzviolette Kryställchen ausscheidet, welche kaum von Iridiumsalmiak zu unterscheiden sind. Die darüberstehende Mutterlauge bleibt intensiv gelb gefärbt und nach einiger Zeit scheiden sich im Exsiccator braungelbe plattenförmig schiefe, oft prismatisch ausgebildete Krystalle aus, welche sich beim geringsten Erwärmen der Mutterlauge wieder lösen und aus einem Doppelsalz von Eisen mit einem Platinmetall, vielleicht Ruthenium, bestehen. Die anscheinend schwärzvioletten, dem Iridiumsalmiak ähnlichen Krystalle unterscheiden sich schon äufserlich von demselben. Wirklich sind sie rothviolett und an den Kanten oft durchscheinend, sie lösen sich ferner in kaltem Wasser leicht auf und geben eine violett gefärbte Lösung, welche sich schon lange vor dem Siedepunkt verfärbt, indem sie dunkler, undurchsichtig und darauf nufsfarbig violettgrau wie Tinte wird, ohne dafs ein Niederschlag deutlich zu beobachten wäre. Es deutet diefs auf Ruthenium, dessen Chlorür nach Claus (1) unter diesen Bedingungen schwarzes Oxychlorür bilden soll. Einen weiteren Unterschied zeigen die Krystalle gegen Ammoniak. Während die intensiv braungelbe Lösung des Iridiumsalmiaks selbst nach langem Stehen oder anhaltendem Kochen nur etwas heller wird und sich höchstens geringe gelbbräunliche Flocken absetzen (2), entsteht aus der Lösung der dunkel violettrothen Krystalle durch Ammoniak ein dunkler, fast schwarzer, flockiger Niederschlag, der noch deutlicher beim Erwärmen erscheint; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hat eine grünlich violettbraune Farbe; mit Salzsäure versetzt bleibt sie violett ohne eine Spur eines blauen

(1) JB. f. 1855, 438. — (2) Hinsichtlich des Verhaltens des Iridiumsalmiaks gegen Ammoniak sind Seine Angaben mit denen von Claus, nach welchem durch Ammoniak wie durch Aetzkali neben dem Farbenwechsel unter Sauerstoffabsorption ein blaues Oxyd ausgeschieden werden soll, nicht übereinstimmend.

Niederschlags zu zeigen, wie es nach Claus bei einer Iridium und *Ruthenium* enthaltenden Lösung der Fall sein soll. Obgleich dieses Verhalten gegen Ammoniak ziemlich gut mit dem für das Ruthenium angegebenen übereinstimmte, ließsen wieder andere Versuche daran zweifeln, ob man es mit Ruthenium allein oder mit einem andern Metall zu thun habe. So gab das mit Salzsäure versetzte ammoniakalische Filtrat beim Eindampfen ein schmutzig grünbraunes Pulver, welches sich durch Ammoniak schön dunkelgrün färbte, was wenig mit dem Verhalten des Rutheniumchlorürammoniaks übereinstimmt. Ferner gab der durch Erhitzen daraus erhaltene Metallschwamm beim Schmelzen mit Salpeter und Kali eine dunkel graugrüne Schmelze, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löste und auf Zusatz von Salzsäure sich entfärbte, während ruthens. Kalium unter Abscheidung eines schwarzen Sesquioxyds dadurch zersetzt worden wäre. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung schied sich ein rothes krystallinisches Salz aus, dessen gelbrothe Lösung mit Schwefelwasserstoff nur einen dunkelbraunen Niederschlag, nicht aber die für Ruthenium characteristische blaue Färbung gab. Auch der Niederschlag durch Ammoniak in der Lösung der dunkelvioletten, für Rutheniumsalmiak anzusehenden Krystalle, welcher *Rutheniumoxydhydrat* sein sollte, zeigte ein eigenthümliches Verhalten. Er löste sich in Salzsäure zuerst mit der für das Ruthenium charakteristischen tiefvioletten bis braunschwarzen Färbung, die durch weiteres Kochen mit Salzsäure in Braungelb überging und beim Abdampfen zur Trockne eine gelbbraune amorphe Schicht zurückliefs, welche mit Königswasser erwärmt durch Oxydation dunkler wurde und nach dem wiederholten Abdampfen einen grünblauen mit braunen Rändern versehenen Rückstand hinterliefs, welcher mit Königswasser nicht mehr kirschroth wurde, auch mit Salmiak nicht mehr die dunkelvioletten Krystalle gab, sowie gegen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schmelzen mit Kali und Salpeter sich ganz anders verhielt als von Ruthenium erwartet werden sollte. Das zart rosa gefärbte Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung gab mit Ammoniak neutralisirt keine Färbung, Schwefelammonium erzeugte

eine chromgrüne Färbung und beim Erwärmen ballte sich ein schwarzer Niederschlag zusammen, welcher filtrirt und in Königswasser gelöst, concentrirt und mit Salmiak versetzt, eine rothe undeutliche Krystallisation gab, welche beim Umkrystallisiren einige gröfsere runde Krystalle ausschied, deren Farbe am ehesten mit der der Rhodiumsalze zu vergleichen war. Wahrscheinlich lag hier eine eigenthümliche *Rhodiumeisen*verbindung vor. Es zeigt dieses Verhalten wieder, welch merkwürdige beständige Verbindungen das Eisen mit einigen dieser Platinmetalle einzugehen vermag, unter welchen selbst Reagentien wie Ammoniak oder Schwefelammonium das Eisen als solches nicht erkennen lassen.



Organische Chemie.

Allgemeines.

H. Kolbe (1) veröffentlichte nochmals eine ältere Arbeit über *„die realen Typen der organischen Verbindungen"*.

O. Lehmann (2) theilte neue *mikrokrystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen* (3) mit. — *Nitro-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)NH_2NO_2$, krystallisirt in sehr einfacher und fast stets vollkommen ausgebildeter monosymmetrischer Form mit Prisma, Basis und, obgleich nicht immer, Orthopinakoïd. — *Nitro-o-kresol*, $C_6H_3(CH_3)(OH)NO_2$, krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen mit sehr gerundeten Flächen und Kanten. — *Amidokresol* krystallisirt je nach der Temperatur in zwei Krystallformen, in der Hitze in rhombischen Nadeln, bei gewöhnlicher Temperatur in körnerartigen, gleichfalls rhombischen Krystallen. — *Nitro-o-kresolsilber* wurde in zwei Modificationen beobachtet; *salpeters. Nitro-o-toluidin* krystallisirt rhombisch und dissociirt beim Erwärmen; das entsprechende *Sulfat* verhält sich ganz ähnlich. Auf Einzelheiten der Untersuchung sei verwiesen.

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 440 und : das chemische Laboratorium der Universität Marburg u. s. w., Braunschweig 1865. — (2) Zeitschr. Kryst. **8**, 433. — (3) JB. f. 1882, 368.

A. Michael (1) sucht einige Fälle sogenannter *„Atomwanderung im Molekül"* durch die Annahme von Zwischenreactionen zu erklären. So soll sich z. B. das *salzs. Hydrazobenzol*, $C_6H_5NHNHC_6H_5 . 2HCl$, vorübergehend in Anilin und Chlor spalten und diese sollen sich im Entstehungszustande zu *salzs. Benzidin* vereinigen. Auf die Betrachtungen über die Entstehung von *salpeters. Diazobenzol* aus *Anilin* und salpetriger Säure, von secundärem *Propylalkohol* aus Aethylenjodhydrin und Zinkmethyl, von *Fumarsäureäthyläther* aus *Aepfelsäureäthyläther* und *Jod* sei verwiesen.

Nach G. Meyer (2) entsteht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von *arsenigs. Natrium* (1 Mol.) mit *Jodmethyl* (1 Mol.) *methylarsins. Natrium* : $AsO_3Na_3 + CH_3J = CH_3AsO_3Na_2 + NaJ$, welches durch Schwefelwasserstoff in *Methylarsindisulfid*, CH_3AsS_2, übergeführt wird. Das letztere, ein blafsgelbes, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver, zerfällt beim Erhitzen in Schwefelarsen und Methylsulfid. — *Methylarsins. Calcium*, $CH_3AsO_3Ca . H_2O$, scheidet sich beim Erhitzen der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Natronsalzes als krystallinischer Niederschlag ab; bei 150 bis 170° wird es wasserfrei. — *Jodmethyl* und *Zinnoxydulnatron* setzen sich in wässerig-alkoholischer Lösung schon in der Kälte zu *Methylzinnsäuren* und Jodnatrium um. Durch Kohlensäure werden aus den betreffenden Lösungen Niederschläge gefällt, welche entweder aus Methylzinnsäure, CH_3SnO_2H, oder aus *Pyromethylzinnsäure*, $(CH_3Sn)_4O_7H_2$, bestehen. Aus den Filtraten kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff Methylzinnsulfid als weifsen krystallinischen Niederschlag abscheiden, dessen salzs. Lösung ebenso wie die der Methylzinnsäure beim Verdunsten einen krystallinischen, an der Luft schwach rauchenden Körper, wahrscheinlich *Stannmethyltrichlorid*, $SnCH_3Cl_3$, hinterläfst. — Durch die Beobachtung dieser Reactionen, welche Er „anomale" nennt, glaubt sich Meyer zu dem Schlusse berechtigt : „Salze

(1) Am. Chem. J. 5, 203. — (2) Ber. 1883, 1439.

ungesättigter Säuren geben mit Jodmethyl behandelt gesättigte Methylosäuren".

R. Meyer (1) hat Seine zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen ausgeführten Arbeiten über *Hydroxylirung* durch directe *Oxydation* ausführlich veröffentlicht. Dem früher Mitgetheilten (2) nachzutragen bleibt das Folgende. — Zur Darstellung von *Cuminsäure* empfiehlt Meyer, Cuminol mit stark alkalischem Kaliumpermanganat zu oxydiren. Von letzterem genügt die theoretische Menge, wenn man reines Cuminol verarbeitet; anderenfalls mufs man das Oxydationsmittel in grofsem Ueberschusse anwenden. Das unreine Cuminol läfst sich überdiefs durch unvollständige Oxydation mit Kaliumpermanganat sehr bequem reinigen; die Manganoxydniederschläge halten das Unangegriffene sehr fest zurück und müssen zur Gewinnung desselben mit Wasserdampf destillirt werden. *Messungen* der *Cuminsäure*, welche Groth ausführen liefs, stimmen mit früheren von Schabus (3), nicht aber mit solchen von Panebianco (4) überein. — Um aus *Cuminol* (1 Thl.) direct *Oxypropylbenzoësäure* zu gewinnen, oxydirt man es in angegebener Weise zu Cuminsäure, filtrirt die alkalische Lösung von cumins. Salz vom Braunstein ab, löst 12,5 Thle. Natron in ihr auf und versetzt sie bei Siedehitze mit Chamäleonlösung, bis diese nicht mehr entfärbt wird, was bei Anwendung von 10 g Cuminol etwa 10 Stunden in Anspruch nimmt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird nun nach dem Erkalten, unter sorgfältiger Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, mit Salzsäure die Oxypropylbenzoësäure ausgefällt. Sie krystallisirt nach Groth asymmetrisch in kleinen rhomboëderähnlichen Krystallen von gewöhnlich drei Flächen m, n, c, selten und untergeordnet a, als Abstumpfung der scharfen Kante mn, und eine schiefe Endfläche x [a : m = 63°, m : n = 66,5°, m : c = 76°, n : c = 49,5°, c : x = 118°]. — Eine Beimengung, selbst von sehr wenig *Propenylbenzoësäure*

(1) Ann. Chem. 219, 234 bis 306; 220, 1 bis 70. — (2) JB. f. 1878, 804; f. 1879, 811, 721; f. 1880, 883; f. 1881, 812, 885. — (3) JB. f. 1862, 268. — (4) Isopropylbenzoësäure, JB. f. 1880, 878; vgl. JB. f. 1882, 956.

(Schmelzpunkt 160 bis 161°) zur *Oxypropylbenzoësäure* (Schmelzpunkt 155 bis 156°) drückt den Schmelzpunkt der letzteren stark herab; eine Mischung gleicher Gewichtstheile beider Säuren schmilzt bei 125 bis 130°. — Zur Abscheidung von *Sulfosäuren* aus ihren Salzen empfiehlt Meyer, die alkoholischen Lösungen der letzteren mit der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zu versetzen; die Sulfate der betreffenden Metalle scheiden sich alsdann ab, während die Sulfosäure in Lösung bleibt. — *Oxypropylsulfobenzoës. Kalium,* $C_6H_3(SO_3K, CO_2K, C_3H_6OH) . 2 H_2O$ (aus gewöhnlichem Cymol), krystallisirt nach Groth asymmetrisch [a : b : c = 0,675 : 1 : 0,542, α = 131°14′, β = 104°26′, γ = 66°27′; beobachtet : (100) $\infty \bar{P} \infty$ = a, (010) $\infty \check{P} \infty$ = b, (001) 0 P = c, (110) ∞ P′ = m, (101), $\bar{P}, \infty$ = r; a : b = 108°51′, a : c = 91°10′, b : c = 50°56′, m : b = 68°, a : r = 55°50′, tafelförmig und vollkommen spaltbar nach a]. — Für die Gewinnung von *Cumol* aus Cuminsäure empfiehlt Meyer, die Säure mit Kalk in Glasröhren zu erhitzen; die Operation vollzieht sich so besser als bei der Destillation des Gemenges in einer Retorte. — Auf die interessanten theoretisch-historischen Bemerkungen Meyer's, besonders auf diejenigen, welche sich mit der Constitution des Cymols und mit dem Uebergang dieser Normalpropylverbindung in eine Isopropylverbindung beschäftigen, sei verwiesen.

W. A. Noyes (1) fand, dafs o- und p-*Nitrotoluol* sich durch alkalisches *Ferridcyankalium* ziemlich leicht zu o- resp. p-Nitrobenzoësäure oxydiren lassen, dafs dagegen *Toluol* und o- sowohl wie p-*Bromtoluol* von dem gleichen Oxydationsgemisch nur höchst schwierig, unter Bildung von Benzoësäure resp. Brombenzoësäure, angegriffen werden. Eine bestimmte Menge Kaliumferricyanid oxydirt überdiefs 25 mal mehr p-Nitrotoluol als Toluol.

Godefroy (2) hat gleichzeitig *Chlor* und *Kaliumdichromat* auf *Alkohol* einwirken lassen und hat gefunden, dafs sich dabei Chlorkalium, *Kaliumchromchlorid,* $4 KCl . Cr_2Cl_6 . H_2O$, Chrom-

(1) Am. Chem. J. 5, 97. — (2) Bull. soc. chim. [2] 40, 167.

chlorür und Oxychlorür, ein *Chromoxyd* $Cr_2O_4 . 3 H_2O$ ferner Aldehyd, Chloräthyl, Chloracetyl, Essigäther und gechlorte Producte bilden. Das Chromoxyd $Cr_2O_4 . 3 H_2O$ erhält man am besten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von 3 Thln. Jod, 8 Thln. Dichromat, 7 Thln. Alkohol und 35 Thln. Wasser; der Niederschlag, der sich dabei bildet, wird mit Wasser ausgekocht und gewaschen; er besteht aus dem neuen Chromoxyd : kleine glänzende Krystalle, die bei 300° Wasser, bei höherer Temperatur Sauerstoff verlieren und sich dabei in ein *schwarzes Chromoxyd* Cr_2O_3 verwandeln. Letzteres wird nur von heifser concentrirter Schwefelsäure gelöst.

V. Merz und W. Weith (1) haben aromatische Substanzen, vorwiegend *Diphenylderivate,* mit *Antimonchlorid* „perchlorirt", d. h. so lange und auf so hohe Temperatur erhitzt, bis das Product nach der Reactivirung des Antimonchlorids durch Chlor bei erneutem Erhitzen nicht mehr angegriffen wurde. Während nun hierbei das *Diphenyl* selbst kaum Spuren von Perchlorbenzol liefert und fast vollständig in *Perchlordiphenyl* übergeführt wird, liefern seine Derivate letztere Verbindung neben der ersteren in sehr wechselnden Mengen, manchmal fast gar nicht, manchmal beinahe ausschliefslich. Ueberdiefs ist das Endergebnifs der Perchlorirung sowohl von der Art der Ausführung, als auch von der Reinheit der Substanz in hohem Mafse abhängig. — *Phenanthren* giebt bei der Perchlorirung kein Perchlordiphenyl, sondern, abgesehen von Chlorkohlenstoffen der Fettreihe, *Perchlorbenzol* (2). *Phenanthrenchinon* dagegen liefert fast ausschliefslich Perchlordiphenyl; reichlicher bildet sich Perchlorbenzol aus *Diphensäure* und manchmal aus *Diphenylenglycolsäure*; bei einigen Versuchen wurde aus letzterer Verbindung viel Perchlordiphenyl gewonnen. Aus *Benzidin* und *Carbazol* entsteht hauptsächlich Perchlorbenzol, aus p-*Ditolyl, Dibenzyl, Triphenylmethan* und *Diphenylenphenylmethan* Perchlordiphenyl. *Diphenylenessigsäure* und *Fluoren* widerstehen der Perchlorirung; in der Hauptsache bildet sich aus ihnen

(1) Ber. 1883, 2869; vgl. JB. f. 1876, 367. — (2) JB. f. 1878, 421.

Perchlorfluoren, $C_{13}Cl_{10}$. Aus *Rosanilin* und *Violanilin* wurden dunkle stickstoffreiche Massen neben wenig Perchlorbenzol erhalten. Das *Chrysen* zerfiel in Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan; aus *Pyren* wurden neben Perchlormethan zwei neue *Chlorkohlenstoffe*, $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$, gewonnen. Diese schmolzen über 300°; der erstere ist in Benzol wenig löslich, aus Nitrobenzol krystallisirt er in Blättchen; der letztere wird von Benzol ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt aus Ligroïn in weifsen viereckigen Täfelchen. *Diphenylbenzol* und *Triphenylbenzol* verwandeln sich durch erschöpfende Chlorirung in die *Chlorkohlenstoffe* $C_{18}Cl_{14}$ und $C_{24}Cl_{18}$, die sich beide durch geringe Löslichkeit und hohe Schmelz- sowie Siedepunkte auszeichnen. Aus *Benzonitril* entstand *Perchlorbenzonitril*, C_6Cl_5CN, ein bei 210° schmelzender, gegen Antimonchlorid und gegen Salzsäure äufserst beständiger Körper. Durch amylalkoholisches Kali wird dieses Nitril ziemlich leicht angegriffen. — *α-Naphtonitril* scheint ein sechsfach gechlortes Naphtonitril zu geben; aus *β-Naphtonitril* dagegen bildete sich Perchlorbenzol. — Sowohl Perchlorbenzol wie Perchlordiphenyl werden von alkoholischem Kali leicht angegriffen.

G. Gustavson (1) sieht die Ursache des grofsen Effectes bei den Reactionen mit geringen Mengen *Aluminiumchlorid* oder *-bromid* in dem Umstande, dafs freie Kohlenwasserstoffe andere, an Aluminiumchlorid resp. -bromid gebundene aus diesen Verbindungen zu verdrängen vermögen; so z. B. verdrängen Toluol oder Cymol das *Benzol* aus der Verbindung $AlBr_3 . 3 C_6H_6$ (2).

Nach K. Elbs (3) setzen sich *Chlorpikrin* CCl_3NO_2 (1 Mol.) und *Benzol* (4 bis 5 Moleküle) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu *Triphenylcarbinol* und *Triphenylmethan* um; Triphenylnitromethan, $(C_6H_5)_3CNO_2$, bildet sich bei der Reaction nicht. Aus *Chlorpikrin, Phenol* und Aluminiumchlorid entstand *Aurin*, $(C_6H_4OH)_2C_6H_4CO$, aus *Chlorpikrin, Naphtalin* und Chloraluminium : *Trinaphtylcarbinol*, $(C_{10}H_7)_3COH$, welches sich in

(1) Ber. 1883, 784 (Ausz.); vgl. auch Bull. soc. chim. [2] 40, 73 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1878, 380; f. 1880, 380; f 1881, 345. — (3) Ber. 1884, 1274.

Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol leicht, in Aether und Aceton schwer, in Alkohol und Petroläther fast gar nicht löst, bei 180° zusammensintert und bei 278° schmilzt. Aus Aceton scheidet es sich als bräunlich-gelbes krystallinisches Pulver ab. — Aus *Triphenylmethanbromid* und Ammoniak wurde eine bei 105° schmelzende *Base* erhalten; das *salzs. Salz* derselben schmilzt bei 244°.

A. Geuther und H. Laatsch (1) untersuchten Darstellungsweise und Zersetzungsproducte des *Aethylidenoxychlorids*, welches nach Ihnen der Aether des *Isomonochloräthylalkohols* ist : CH_3–CHCl–O–CHCl–CH_3 (2). Es entsteht beim Einleiten trockener Salzsäure in gut gekühlten Aethylaldehyd; sein Siedepunkt wird von Geuther und Laatsch zu 116 bis 117°, seine Dichte bei 14,5° zu 1,136 angegeben. Durch Alkohol wird es im Wesentlichen nach der Gleichung : $C_4H_8Cl_2O + 2\,C_2H_6O = 2\,(C_2H_4O\,.\,C_2H_5Cl) + H_2O$ zersetzt; in geringer Menge entstehen neben den angedeuteten Producten noch Aldehyd und *Aethylidenoxyäthylalkoholat*, $C_4H_8(OC_2H_5)_2O$, welches letztere sich in reichlicherer Ausbeute neben Aethylacetal durch Eintragen von Aethylidenoxychlorid in kühl gehaltenes alkoholisches Natriumäthylalkoholat gewinnen läſst. Bei Anwendung von trockenem alkoholfreiem Natriumalkoholat bilden sich Alkohol, Diäthylacetal und braunes Harz. Letzteres entsteht auch, wenn *Acetaldehyd* mit trockenem *Natriumäthylat* zusammengebracht wird. — *Aethylidenoxyäthylalkoholat* ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 153° und der Dichte 0,891 bei 14°; sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich in Diäthylacetal und Aldehyd : $C_4H_8(OC_2H_5)_2O = C_2H_4(OC_2H_5)_2 + C_2H_4O$. — *Aethylidenoxymethylalkoholat*, $C_4H_8(OCH_3)_2O$, siedet bei 126 bis 127° und besitzt bei 12,5° die Dichte 0,953; es zersetzt sich spontan, aber langsamer wie die Aethylverbindung, in Dimethylacetal und Aldehyd. — *Aethylidenoxypropyl-*

(1) Ann. Chem. 218, 12. — (2) Vgl. Hanriot, JB. f. 1881, 586; f. 1882, 651 f.

alkoholat, $C_4H_8(OC_3H_7)_2O$, siedet bei 184° und hat bei 14° das spec. Gewicht 0,895; es zersetzt sich leichter wie die vorher beschriebenen Alkoholate. — *Aethylidenoxyisobutylalkoholat*, $C_4H_8(OC_4H_9)_2O$, siedet bei 174 bis 176° und besitzt bei 91° das spec. Gewicht 0,879. — *Aethylidenoxyisoamylalkoholat*, $C_4H_8(OC_5H_{11})_2O$, ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 226 bis 227° liegt. Bei 11° ist es 0,874 mal leichter als Wasser. — Bei Darstellung dieser Alkoholate entsteht neben Chlornatrium eine geringe Menge rothbraunen Harzes und einer *Säure*, deren Natriumsalz 41,9 Proc. C, 4,5 Proc. H und 21,4 Proc. Na enthält; die Säure selbst ist farblos und krystallinisch; ihr Natriumsalz entsteht auch bei Einwirkung von *Acetaldehyd* auf Natriumäthylat. — Versuche, aus oben beschriebenen Alkoholaten durch Eisessig und Alkohol gemischte Ketale zu erhalten, sind mifslungen; aus Aethylidenoxymethylalkoholat und Amylalkohol z. B. entstanden, an Stelle von *Amylmethylacetal*, Dimethyl- und Diamylacetal. — Durch Wasser wird Aethylidenoxychlorid vollständig in Aldehyd und Salzsäure zerlegt. — *Aldehyd-Aethylchlorid*, $C_2H_4O . C_2H_5Cl$, (s. oben) zersetzt sich 1) mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu Aldehyd, Alkohol und Salzsäure, bei 80° zu Aldehyd und Salzsäure; 2) mit Alkohol bei 80° zu Salzsäure und Aldehyd; 3) mit Natronlauge und 4) mit Ammoniak zu Aldehyd, Alkohol und Salzsäure. Geuther und Laatsch nehmen an, dafs sich hierbei zuerst Alkohol und Isomonochloralkohol, $CH_3CHClOH$, bilden und dafs letzterer in Salzsäure und Aldehyd zerfalle.

A. Geuther und A. Bachmann (1) erhielten bei der Einwirkung von Fünffach-*Chlorphosphor* auf *Diäthylacetal* neben Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid *Aldehyd-Aethylchlorid*, $C_2H_4Cl(OC_2H_5)$ (vgl. oben). Mit wasserfreiem Methylalkohol liefert das letztere neben Dimethylacetal *Methyläthylacetal*, $C_2H_4(OCH_3, OC_2H_5)$, eine bei 80 bis 85° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8433 bei 22°; das gemischte Acetal bildet sich allein bei Anwendung von alkoholfreiem Natriummethyl-

(1) Ann. Chem. 218, 38.

alkoholat. — Beim Erhitzen der Acetale mit Alkoholen wurde beobachtet, daſs in den Acetalen der kohlenstoffreiche Alkylrest durch einen kohlenstoffärmeren besonders leicht ersetzt wird. So entstand aus Methyläthylacetal und Methylalkohol Dimethylacetal in fast quantitativer Ausbeute; hingegen wurde Methyläthylacetal durch Aethylalkohol nur zu sehr kleinem Theile in Diäthylacetal verwandelt. Methyläthylacetal blieb beim Erhitzen mit Propylalkohol zum allergröſsten Theile unverändert; in geringen Mengen entstanden *Methylpropylacetal*, $C_6H_{14}O_2$ (Siedepunkt 103 bis 105°) und *Aethylpropylacetal*, $C_7H_{16}O_2$ (Siedepunkt 124 bis 126°). *Methylisobutylacetal*, $C_2H_4(OCH_3, OC_4H_9)$, siedet bei 125 bis 126°, *Methylisoamylacetal*, $C_2H_4(OCH_3, OC_5H_{11})$, bei 141 bis 142°, *Diamylacetal*, $C_2H_4(OC_5H_{11})_2$, bei 194 bis 196° (spec. Gewicht 0,8012 bei 22°). — Im Anschluſs an diese Versuche erhitzen Geuther und Bachmann Aether mit Methylalkohol oder Propylalkohol, Essigsäuremethyläther mit Aethyl-, Propyl- und Butylalkohol, Essigsäureäthyläther oder Buttersäureäthyläther mit Methyl- oder Propylalkohol bis zum Siedepunkt der höher siedenden Substanz, ohne jedoch irgend eine Umsetzung constatiren zu können. — Fünffach-*Chlorphosphor* und *Methyläthylacetal* setzen sich nach der Gleichung um : $C_2H_4(OCH_3, OC_2H_5) + PCl_5 = POCl_3 + CH_3Cl + C_2H_4Cl(OC_2H_5)$. — Beim Aufbewahren zersetzt sich *Aldehydäthylchlorid*, auch bei Abschluſs von Luft und Licht, in Chloräthyl und Substanzen, welche 44,3 bis 47,5 Proc. Chlor, 11,6 bis 11,2 Proc. Wasserstoff und 44,3 bis 47,5 Proc. Kohlenstoff enthalten.

Nach W. K. J. Schoor (1) liefern wahrscheinlich alle die Substanzen, aus denen sich Chloro-, Bromo- oder Jodoform bilden können, mit Salpetersäure auch *Cyanwasserstoffsäure* Er hat beobachtet, daſs aus *Pfeffermünzessenz* die letztgenannte Säure durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht; durch besonderen Versuch wurde constatirt, daſs die Salpetersäure frei von Ammoniak war.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 125 (Ausz.).

A. P. N. Franchimont (1) versuchte *Nitramide* darzustellen, Verbindungen, die sich von dem noch unbekannten Amid der Salpetersäure NO_2NH_2 herleiten, und zwar zuerst durch Erhitzen der Nitrate verschiedener organischer Amine. *Diäthylaminnitrat* zersetzt sich bei 170° sehr lebhaft, hauptsächlich zu Wasser und *Nitrosodiäthylamin;* daneben entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, ein Carbylamin und Spuren eines Körpers, der sich mit Kalihydrat rothbraun färbt. *Triäthylaminnitrat* zersetzt sich beim Erhitzen mit explosionsartiger Heftigkeit; *salpetersaures Acetamid* liefert Essigsäure, Stickoxyd, Stickoxydul und Kohlensäure. Verschiedene Amide wurden bei 100° mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 behandelt in der Hoffnung, das Radical der betreffenden Säure werde sich gegen das der Salpetersäure umtauschen — doch entwickelte sich dabei niemals die berechnete Menge Stickoxydul, die Reaction verlief also nur zum Theil in der gewünschten Weise. Gleichzeitig entstanden Ammoniumnitrat und, z. B. bei *Diäthylacetamid*, Kohlensäure. — Wird *Acetamidnitrat* bei gewöhnlicher Temperatur mit wasserfreier farbloser Salpetersäure behandelt, so entwickelt sich, ohne dafs sich Ammoniumnitrat bildet, die berechnete Menge Stickoxydul; unter den gleichen Bedingungen entwickelt sich aus Harnstoff nur die eine Hälfte des Stickstoffs als Stickoxydul, die andere wird in Ammoniak übergeführt; gleichzeitig entweicht eine dem Stickoxydul an Volumen gleiche Menge Kohlensäure. Auf Ammoniumnitrat und die Nitrate von *Diäthyl-* und *Triäthylamin* wirkt wasserfreie Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, auf erstere Verbindung auch nicht bei der Siedetemperatur. Während wasserfreie Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur von wasserfreier Salpetersäure nicht angegriffen wird, wird *Oxamid*, wenn auch langsam, in Stickoxydul, Kohlensäure und wahrscheinlich Kohlenoxyd verwandelt. Aus *Dimethyloxamid* dagegen bildet sich unter gleichen Umständen ein *Nitramid* der Formel $C_2O_2[N(CH_3)NO_2]_2$. Man giefst, um dasselbe zu er-

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 94 (Ausz.).

halten, die salpetersaure Lösung des Dimethyloxamids in Wasser und schüttelt mit Aether aus; beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt dann die neue Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Dieses *Dinitrodimethyloxamid* läfst sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren; beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt es sich unter Bildung von Oxal- und Salpetersäure; es ist fast unlöslich in Wasser, beständig gegen concentrirte Salzsäure und zum Theil sublimirbar. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich lebhaft in Wasser, Cyan, Salpetersäure und Kohlensäure. Wird es mit alkoholischer Salzsäure und Zink behandelt, so entsteht unter anderen ein Körper, welcher Fehling'sche Lösung reducirt.

Nach Beobachtungen von C. A. Lobry de Bruyn (1) ist es wahrscheinlich, dafs *o-Dinitrobenzol* durch Behandlung mit *Kaliumalkoholaten* unter gleichzeitiger Bildung von salpetrigs. Kalium in *o-Nitrophenoläther* übergeführt wird.

Nach O. Wallach und M. Wüsten (2) kann zur Einleitung von *Condensationsvorgängen* in vielen Fällen sowohl die Schwefelsäure als auch das Chlorzink durch *Kaliumdisulfat* ersetzt werden; so z. B. bei Darstellung des *Malachitgrüns* (3), des *Nitromalachitgrüns* und der *Malachitgrünsulfosäure*. Auch Phenole und Aldehyde setzen sich bei Gegenwart von Disulfat sehr glatt um; aus Acroleïn und Phenol entsteht z. B. eine mit dem letzteren isomere hellgelbe Verbindung. Aus Phenolen und Alkoholen bilden sich unter dem Einflusse des Disulfats Phenoläther. — *Benzaldehydsulfosäure*, durch tropfenweises Eintragen von Benzaldehyd in 2 Vol. rauchende, nicht über 50° warme Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in weifsen zerfliefslichen Nadeln. — *Methylacetyl-Resorcin*, $C_6H_4(OCH_3, OC_2H_3O)$, ist eine bei 254 bis 256° siedende, in Wasser und verdünnten Alkalien unlösliche Flüssigkeit.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 236. — (2) Ber. 1883, 149. — (3) JB. f. 1880, 617 f., 1383.

Berthelot's (1) nun ausführlicher publicirte Versuche über die *Zersetzung* des *Cyans* wurden bereits besprochen (2).

Ueber die Arbeit von L. Claisen und F. Matthews (3), Verbindungen des *Cyanwasserstoffs* mit *Halogenwasserstoffen* betreffend, ist bereits berichtet worden (4).

Nach C. L. Bloxam (5) scheidet sich aus einer Lösung von *Silbercyanid* in concentrirter heifser *Silbernitratlösung* ein *Silbercyannitrat* von der Formel $AgCN . 2 AgNO_3$ ab. Der auf die gleiche Weise dargestellten Verbindung war von Wöhler die Formel $AgNO_3 . 2 AgCN$ gegeben worden.

E. Mulder (6) veröffentlichte in ausgedehnten Abhandlungen Seine Studien über die *normale Cyanursäure* und deren *Aethyläther;* es können hier nicht die Einzelheiten, sondern nur die Hauptergebnisse dieser Versuche wiedergegeben werden. Nach Mulder entsteht der Aethyläther der normalen Cyanursäure durch Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat auch bei Gegenwart von Wasser; er wird von kaltem Wasser in geringer Menge aufgenommen und diese Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°; mit *Brom* bildet dieser Aether, ebenso wie der sogenannte Cloëz'sche Körper, ein *Additionsproduct* von der Formel $(CNOC_2H_5)_3Br_6$. Desgleichen geben andere Verbindungen der normalen Cyanursäure unlösliche oder schwerlösliche Additionsproducte, während die Isocyanursäure und ihre Verbindungen Additionsproducte mit Brom nicht liefern. Normalcyanursäureäther siedet unter 40 bis 50 mm Druck bei 235°; bei 250° geht er in den bei 95° schmelzenden *Isocyanursäureäther* über; aus Aetheralkohol krystallisirt jener in luftbeständigen Prismen, aus Wasser in verwitternden Nadeln mit 12 Mol. Krystallwasser. Er löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und

(1) Ann. chim. phys. [5] **30**, 541; Bull. soc. chim. [2] **39**, 149. — (2) JB. f. 1882, 372. — (3) Ber. 1883, 308. — (4) JB. f. 1882, 372. — (5) Chem. News **48**, 154. — (6) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1**, 41, 191 bis 222; **2**, 135 bis 154; vgl. auch Ponomareff, Ber. 1882, 513.

Chloroform und ebenso das Bromadditionsproduct, welches sich indessen beim Verdunsten des Lösungsmittels zum Theil zersetzt. Mit Nessler's Reagenz giebt der normale Cyanursäureäther — ebenso wie der Cloëz'sche Körper — einen voluminösen farblosen Niederschlag; mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig. — Der Gehalt des Cloëz'schen Körpers und des Rohproductes an normalem Aethylcyanurat kann durch Bromwasser leidlich genau bestimmt werden; hiernach besteht der erstere entweder aus $C_3N_3(OC_2H_5)_3 . 6\,NCOC_2H_5$ oder aus $C_3N_3(OC_2H_5)_3 . 3\,NCOC_2H_5$; ohne nennenswerth beträchtliche Polymerisation setzt sich aus ihm, bei wenig erhöhter Temperatur, normaler Cyanursäureäther ab.

Im Anschlusse an früher (1) Mitgetheiltes zeigte A. Ehrenberg (2), dafs *Knallquecksilber* durch wässerige *Rhodanwasserstoffsäure* in Rhodanquecksilber, Rhodanammonium und Kohlensäure zerlegt wird. Bei Anwendung von Rhodanammonium oder Rhodankalium entstehen das betreffende *fulminurs.* Salz und Rhodanquecksilber. Knallquecksilber, Schwefeläthyl und Wasser oder Alkohol geben bei 100° Schwefelquecksilber, fulminurs. Ammonium und fulminurs. Quecksilber. Unter gleichen Verhältnissen liefert Schwefelkohlenstoff Schwefelquecksilber und fulminurs. Ammon; bei Anwendung wasserfreien Schwefelkohlenstoffs entstehen andere Producte.

Auch A. Steiner (3) hat gefunden, dafs bei der Zersetzung des *Knallquecksilbers* durch concentrirte Salzsäure dessen Stickstoff vollständig in *Hydroxylamin* übergeführt wird und Er vermuthet aus diesem Grunde, die Fulminate seien Metallverbindungen des einfachsten Isonitrosokörpers : HON=C=C=NOH. Mit Säurechloriden setzt sich überdiefs nach Seinen Versuchen das Knallquecksilber in scheinbar einfacher Weise um.

Nach J. Schulze (4) sind zur Darstellung von *Rhodanammonium* 6 Thle. 95 procentiger Alkohol und 8 Thle. Ammoniak

(1) JB. f. 1872, 373. — (2) J. pr. Chem. [2] **28**, 56. — (3) Ber. 1883, 1484, 2419; vgl. JB. f. 1872, 373 und Carstanjen, J. pr. Chem. [2] **28**, 64. — (4) J. pr. Chem. [2] **27**, 518.

vom spec. Gewicht 0,912 mit 3,5 bis 4 Thln. Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung zu bringen; gröfsere Mengen von Ammoniak und Alkohole vermehren nach Ihm die Ausbeute (2,8 Thle.) nicht.

J. Tscherniac und C. H. Norton (1) fanden, dafs *Monochloraceton* und *Sulfocyanammonium* unter Bildung des rhodanwasserstoffs. Salzes einer neuen Base, des *rhodanwasserstoffs. Sulfocyanpropimins*, $C_4H_6N_2S . HSCN$, aufeinander einwirken. Wahrscheinlich erfolgt die Umsetzung so, dafs zuerst Rhodanaceton (siehe S. 475) entsteht: $NH_4SCN + C_3H_5ClO = NH_4Cl + C_3H_5OSCN$ und dieses sich mit Ammoniumsulfocyanat zu dem Rhodanpropiminrhodanat unter Wasseraustritt vereinigt: $C_3H_5OSCN + NH_4SCN = C_4H_6N_2S . HSCN + H_2O$. Zur Darstellung des Sulfocyanats löst man 2 Thle. Ammoniumrhodanat in 6 Thln. warmen 90 procentigen Alkohols, fügt 1 Thl. Monochloraceton hinzu und filtrirt noch 24 Stunden von dem ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab. Das von Alkohol befreite Filtrat wird mit der 4 fachen Menge kalten Wassers vermischt, die Lösung nach einigen Tagen von einem tiefrothen klebrigen Niederschlage getrennt und dann, nach wiederholtem Aufkochen mit Thierkohle, concentrirt, wobei man die Temperatur bis auf 110° steigert. Das Sulfocyanat krystallisirt beim Erkalten der Lösung in blafsgelben oder beinahe farblosen Krystallen; es schmilzt bei 114 bis 115° und färbt sich bei 175° roth. In Alkohol und heifsem Wasser ist es leicht löslich; durch Kalihydrat wird aus ihm die Base in farblosen Tröpfchen abgeschieden. — *Sulfocyanpropimin*, $C_4H_6N_2S=(CNS)-CH_2-C(NH)-CH_3$, schmilzt bei 42° und destillirt bei 30 bis 40 mm Druck unzersetzt bei 136°. Unter gewöhnlichem Luftdruck geht es, allerdings nicht ohne sich dabei zum kleinen Theile zu zersetzen, bei 231 bis 232° über. Es ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich an der Luft nach und nach in eine braune harzige Substanz. — Das *Nitrat*, $C_4H_6N_2S . NO_3H$, krystallisirt in farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln, die sich über 200° unter Detonation zersetzen. — Das *Sulfat*, $C_4H_6N_2S . H_2SO_4$.

(1) Ber. 1883, 345; Compt. rend. 96, 494; Am. Chem. J. 5, 227.

$2 H_2O$, besteht aus kleinen weifsen Nadeln, das *Chloroplatinat*, $(C_4H_6N_2S . HCl)_2PtCl_4$, aus einem gelbbraunen Pulver. — Das *Acetylderivat*, $C_4H_5N_2SC_2H_3O$, krystallisirt aus Wasser in feinen diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 134°; ebenso wie das Sulfocyanpropimin selbst, zeigt es sehr leicht die Erscheinung der Ueberschmelzung. (Erstarrungspunkt 91°). — *Methylsulfocyanpropiminjodhydrat*, $C_4H_5(CH_3)N_2S . HJ$, krystallisirt in braunen durchsichtigen Flittern, die bei 195,5° schmelzen und sich in 2 Thln. heifsen und 10 Thln. kalten Wassers lösen. Die entsprechende freie Base ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

J. Tscherniac und R. Hellon (1) erhielten *Rhodanaceton*, C_4H_5SNO, indem Sie 17,5 Thle. krystallisirtes *Sulfocyanbaryum* und 10 Thle. *Monochloraceton* in 52,5 Thln. Alkohol mehrere Tage sich selbst überliefsen, die filtrirte alkoholische Lösung eindampften und den hinterbleibenden Syrup in der 10 fachen Menge Wassers aufnahmen. Beim Eindampfen der nach 24 Stunden von theerigen Producten getrennten Lösung scheidet sich Rhodanaceton als geruchloses, wenig gefärbtes Oel ab. Bei 0° besitzt es die Dichte 1,209, bei 20° : 1,195. Es färbt sich an der Luft roth, läfst sich nicht destilliren, löst sich in Alkalidisulfiten und geht mit Sulfocyanammonium sehr leicht in Rhodanpropimin (siehe S. 474) über.

Nach A. Nagel (2) kann man *Styroldisulfocyanid*, $C_8H_8(CNS)_2$, durch Kochen von Styrolbromid mit alkoholischem Sulfocyankalium in Form leicht löslicher gelblichweifser Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102° erhalten. Das Sulfocyanid ist mit Wasserdämpfen flüchtig; an empfindlichen Stellen der Haut ruft es heftiges Brennen hervor. Mit Benzol geht es eine bei 62° schmelzende Verbindung ein, die in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt und schon beim Liegen an der Luft nach und nach in das Disulfocyanid übergeht. *p-Nitrostyroldisulfocyanid*, $C_8H_7[NO_2, (CNS)_2]$, aus dem Disulfocyanid mit rauchender Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in Nädelchen vom Schmelz-

(1) Ber. 1883, 348; Compt. rend. 96, 587. — (2) Ann. Chem. 216, 328.

punkt 111 bis 112°; es geht bei der Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über und läfst sich nicht in die entsprechende Amidoverbindung verwandeln. — Bei der Oxydation liefert das Disulfocyanid Benzoësäure; bei der Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium und auch beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak neben anderen Producten eine bei 150 bis 151° schmelzende Schwefelverbindung $C_{16}H_{16}S$ oder $C_{16}H_{14}S$.

Nach O. Aschan (1) vereinigt sich *Phenylsenföl* mit *Alanin* beim Erhitzten auf nicht über 140° unter Wasseraustritt zu einer *Verbindung* $C_{10}H_{10}N_2OS$: $CH_3CH(NH_2)CO_2H + CSNC_6H_5 = H_2O + C_{10}H_{10}N_2OS$, welche aus Alkohol in kleinen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 184° krystallisirt; sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, fixen Alkalien und auch, obgleich schwieriger, in Ammoniak; aus letzteren Lösungen wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Ihren Schwefel giebt diese Verbindung beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser leicht ab. In ähnlicher Weise entsteht aus *Glycocoll* und *Phenylsenföl* der *Körper* $C_9H_8N_2OS$ (gelb gefärbt, in Alkalien mit Rosafarbe löslich; über 200° ohne zu schmelzen sich zersetzend), aus *Leucin* und *Phenylsenföl* die *Verbindung* $C_{13}H_{16}N_2OS$ (Schmelzpunkt 179°).

Nach H. Steudemann (2) bildet sich *m-Nitrophenylsenföl*, $C_6H_4(NO_2)NCS$, neben Phenylsenföl, Acetanilid, Nitroacetanilid und anderen noch nicht untersuchten Substanzen beim Kochen vom *m-Nitrothiocarbanilid* mit Essigsäureanhydrid und wenig Wasser. Es krystallisirt in langen biegsamen Nadeln, schmilzt bei 60,5° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275 bis 280°; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform ist es leicht, in Wasser kaum löslich; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Mit Anilin geht es in *m-Dinitrodiphenylthioharnstoff* $CS(NHC_6H_4NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 160°), mit alkoholischem Ammoniak in *m-Nitromonophenylthioharnstoff* $CS(NH_2, NHC_6H_4NO_2)$ (citronengelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 157

(1) Ber. 1883, 1544. — (2) Ber. 1883, 548, 2331; vgl. Losanitsch, JB. f. 1882, 512.

bis 158,5°) über. Mit Aethylalkohol setzt es sich zu *Nitrophenyläthylthiurethan* $CS(NHC_6H_4NO_2, OC_2H_5)$ (Schmelzpunkt 115°), mit Methylalkohol zu *Nitrophenylmethylthiurethan* $CS(NHC_6H_4NO_2, OCH_3)$ (Schmelzpunkt 119 bis 120°) um. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und dem oben beschriebenen *m-Dinitrodiphenylthioharnstoff* (Schmelzpunkt 160 bis 161°) : $2\,CSNC_6H_4NO_2 + 2\,H_2O = CS(NHC_6H_4NO_2)_2 + CO_2 + H_2S$. Aufserdem entsteht hierbei eine Substanz, welche bei 167 bis 168° schmilzt und die Zusammensetzung des Nitrophenylsenföls besitzt. In analoger Weise zerfällt überdies das *Phenylsenföl* bei achttägigem Erhitzen mit Wasser zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und *Diphenylthioharnstoff*. — Durch Schwefelwasserstoff wird das Nitrosenföl zu Nitroanilin reducirt; andere Reductionsmittel bewirken unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff tiefgehende Zersetzung. — *m-Nitrophenyl-p-tolylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_4NO_2, NHC_7H_7)$, krystallisirt in schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 173°, die sich in Benzol und Wasser kaum, in Aether schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht lösen. — *m-Nitrophenyl-p-oxyphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_4NO_2, NHC_6H_4OH)$, besteht aus kleinen weifsen, bei 152° schmelzenden Nadeln, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die vorige Verbindung. — *o-Nitro-p-tolyl-m-nitrophenylthioharnstoff*, $CS[NHC_6H_4NO_2, NHC_6H_3(NO_2, CH_3)]$, schmilzt bei 188°.

Derselbe (1) fand, dafs sich aus *o-* und *p-Nitroanilin* weder mit Schwefelkohlenstoff noch mit Phenylsenföl Thioharnstoffe gewinnen lassen und dafs auch von den Nitrotoluidinen nur das aus festem Dinitrotoluol erhaltene *o-Nitro-p-toluidin* einen *o-Nitro-p-tolylphenylthioharnstoff* giebt. Dieser, $CS[NHC_6H_3(CH_3)NO_2, NHC_6H_5]$, krystallisirt in kugeligen Aggregaten, die zuerst bei 143°, bei nochmaligem Erhitzen bei 167° schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt geht er in *Phenylsenföl*, Acetanilid, Nitroacettoluid und *o-Nitro-p-tolylsenföl*, $CS{=}NC_6H_3(CH_3, NO_2)$, über. Letzteres schmilzt bei 56 bis 57°,

(1) Ber. 1888, 2336.

spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und in *Dinitro-di-p-tolylthioharnstoff*, $CS[NHC_6H_3(CH_3)NO_2]_2$, welcher auch aus Nitrotolylsenföl und Nitrotoluidin oder Nitrotoluidin und Schwefelkohlenstoff erhalten werden kann. Er schmilzt bei 207°; mit Essigsäureanhydrid spaltet er sich in o-Nitro-p-tolylsenföl und Nitracettoluid. — *o-Nitro-p-Tolyläthylthiurethan*, $CS[NHC_6H_3(NO_2, CH_3)]OC_2H_5$, schmilzt bei 95°; der entsprechende Harnstoff, *o-Nitro-p-tolylthioharnstoff*, $CS[NHC_6H_3NO_2(CH_3)NH_2]$, bei 176°. — *o-Nitro-di-p-tolylthioharnstoff*, $CS(NHC_7H_6NO_2)(NHC_7H_7)$, schmilzt bei 169°.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidine).

Auf eine Bemerkung O. Wallach's (1) zur Geschichte der Metanitrile sei verwiesen.

A. Pinner (2) hat eine Reihe *salzs. Formimidoäther*, $CH\equiv(=NH, -OR).HCl$, dadurch dargestellt, daſs Er bei möglichst niederer Temperatur trockne Salzsäure in ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von gleichen Molekülen absoluter *Blausäure* und *Alkohol* unter stetem Schütteln einleitete und auch nach der erfolgten Sättigung mit Salzsäure noch eine Zeit lang schüttelte, damit durch die nun beginnende Krystallausscheidung keine Erwärmung im Innern des Kolbens erfolgen konnte. Auf die Weise wurden dargestellt: *Formimidomethylätherchlorhydrat*, $CH\equiv(=NH, -OCH_3).HCl$, groſse, scheinbar orthorhombische, glänzende Prismen; *Formimidoäthylätherchlorhydrat*, $CH\equiv(=NH, -OC_2H_5).HCl$, lange glasglänzende, durchsichtige Prismen; *Formimidopropylätherchlorhydrat*, ölig, anscheinend erst bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrend; *Formimidoïsobutylätherchlorhydrat*, glänzende Blättchen; dann die entsprechenden *Amyl-* und *Benzyl*verbindungen, welche auch in Blättchen krystallisiren. Genauer untersucht ist nur die Methylverbindung; sie ist in Alkohol leicht löslich; beim

(1) Ber. 1883, 6. — (2) Ber. 1883, 352, 924, 1643, 1655.

Aufbewahren zersetzt sie sich ziemlich schnell und schliefslich hinterbleibt nur Chlorammonium. Durch Kalihydrat wird aus ihr der Formimidoäther abgeschieden, doch wird auch hierbei der gröfste Theil der Verbindung vollständig zersetzt. Beim Erwärmen zerfällt das Chlorhydrat zu Ameisenäther, Chloräthyl und Formamidin. — Durch Alkohole werden die salzs. Formimidoäther in Salmiak und *Orthoameisensäureäther* übergeführt, doch geht diese Umsetzung nur dann glatt vor sich, wenn das Salz des Formimidoäthers völlig frei von überschüssiger Salzsäure zur Verwendung kommt; anderen Falls bilden sich auch Ameisensäureäther. Auf diese Weise hat Pinner die folgenden *Orthoameisensäureäther* dargestellt : *Orthoameisens. Methyläther*, $CH(OCH_3)_3$, Siedepunkt 102°; *Orthoameisens. Dimethyläthyläther*, $CH(OCH_3)_2(OC_2H_5)$, Siedepunkt 116 bis 120°; — *Dimethylpropyläther*, $CH(OCH_3)_2(OC_3H_7)$, Siedepunkt 150 bis 155°; — *Dimethylamyläther* Siedepunkt 234 bis 240°; — *Triäthyläther* Siedepunkt 145°; — *Diäthylpropyläther* Siedepunkt 165 bis 170°; — *Tripropyläther* Siedepunkt 192 bis 196°; — *Dipropylmethyläther* Siedepunkt 180 bis 182°; — *Dipropyläthyläther* Siedepunkt 185 bis 187°; — *Dipropylamyläther* Siedepunkt 222 bis 230°; — *Diisobutyläthyläther* Siedepunkt 207 bis 208°; — *Diisobutylpropyläther* Siedepunkt 212 bis 214°; — *Diisobutylamyläther* Siedepunkt 230 bis 235°; — *Diamyläthyläther* Siedep. 253 bis 255°; — *Diamylpropyläther* Siedep. 254 bis 255°; — *Triamyläther* Siedep. 260 bis 265°. — Die Umsetzung zwischen den salzs. Formimidoäthern und Alkoholen wird dadurch complicirt, dafs immer verschiedene Orthoameisensäureäther nebeneinander entstehen; aus salzs. Formimidoäthyläther und Methylalkohol z. B. nicht nur der Dimethyläthyl-, sondern auch Trimethyl-, Triäthyl- und Aethyldimethylorthoameisenäther. — *Ammoniak* wirkt derart auf die salzs. Formimidoäther ein, dafs sich zuerst Salmiak und freier Imidoäther und erst dann, aus letzterem und Ammoniak, Alkohol und *Formamidin* bilden. Primäre Aminbasen reagiren mit den in Rede stehenden Salzen nach dem Schema : $CH\equiv(=NH, -OX).HCl + 2RNH_2 = CH\equiv(=NR, -NHR).HCl + XHO + NH_3$. *Dimethylformamidinchlorhydrat* besteht aus grofsen

zerfließlichen Blättern; das entsprechende Chloroplatinat [CH($NHCH_3$, NCH_3). HCl]$_2$PtCl$_4$ aus rothen lanzettförmigen Blättern. Die *Aethyl*base besitzt ein zerfließliches *Chlorhydrat;* ihr *Chloroplatinat*, [CH(NC_2H_5, NHC_2H_5). HCl]$_2$PtCl$_4$, krystallisirt in dicken rothen Prismen, die bei 197 bis 198° schmelzen. — *Diphenylformamidin (Methenyldiphenyldiamin)*, CH(NHC_6H_5, NC_6H_5), schmilzt nach Pinner bei 140°. — Dimethylamin erzeugt aus salzs. Formimidoäther *Dimethylformamidin*, CH≡[=NH, -N(CH_3)$_2$], derbe leicht lösliche glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 168 bis 169° bildend. Dagegen wurden mit Diäthylamin neben *Diäthylaminchlorhydrat* (glänzende dünne, in absolutem Alkohol schwer lösliche Blätter) das salzs. Salz einer *Base* $C_{10}H_{21}N_3$, Ammoniak und Alkohol erhalten. Dieses salzsaure Salz scheidet sich ölförmig ab und ist sehr leicht löslich; das zugehörige schwer lösliche *Chloroplatinat* besitzt die Formel $C_{20}H_{44}N_6PtCl_6$. — Methylanilin und Formimidoäther scheinen zuerst Methylphenylformamidin zu geben, welches sich jedoch mit Wasser sehr leicht in Ammoniak und *Methylphenylformamid*, HCON(CH_3)C_6H_5, vom Siedepunkt 243 bis 244° umsetzt. — Tertiäre Amine setzen, wie es scheint, aus salzs. Formimidoäther nur den Aether in Freiheit. — Essigsäureanhydrid wirkt bei Gegenwart von Natriumacetat lebhaft auf salzs. Formimidoäther ein; hierbei entsteht das in kurzen weißen Prismen vom Schmelzpunkt 70° krystallisirende *Formimidoacetat*, NH=CH–O–C_2H_3O. — Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von *Glycol* und *Blausäure*, so scheidet sich *Formimidoäthylenätherchlorhydrat*, CH(NH)–O–C_2H_4–O–CH(NH). 2 HCl als schnell erstarrendes Oel ab. — *Salzsäure-Acetimidoäthyläther*, CH_3C≡(NH, –OC_2H_5). HCl, (aus Acetonitril, Aethylalkohol und Salzsäure) krystallisirt in langen, farrenkrautähnlich zusammengewachsenen Blättchen; er erweicht bei 85°, zersetzt sich unter Aufschäumen bei 98 bis 100°. Der *freie Aether* ist eine eigenthümlich riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit. — *Salzsäure-Propionimidoäthyläther*, C_2H_5C≡(=NH, –OC_2H_5). HCl, erweicht bei 90° und zersetzt sich bei 92°; das *salzs. Propionamidin*, C_2H_5C≡(=NH)NH_2. HCl, ist sehr hygroskopisch. —

Salzs. Caprinimidoäther wurde nur in öliger Form erhalten. — *Salzs. Benzimidoäthyläther*, $C_6H_5C\equiv(=NH, -OC_2H_5).HCl$, krystallisirt in langen glänzenden Prismen, die sich bei 118 bis 120° zersetzen und bei 125° schmelzen (Benzamid). — Der aus Aethylencyanid, Alkohol und Salzsäure bei Gegenwart von Aether erhaltene *salzs. Succinimidoäthyläther*, $(OC_2H_5-, NH=)\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv(=NH, -OC_2H_5).2HCl$, ist in Alkohol und Aether kaum löslich und wird durch Wasser sofort in Salmiak und Bernsteinsäureäther, durch wässeriges Ammoniak nach und nach zu Succinamid und Alkohol zerlegt. Alkoholisches Ammoniak erzeugt aus ihm salzs. *Succinamidin*, $C_2H_4=C_2\equiv[(NH)_2, (NH_2)_2].2HCl$, welches beim Kochen mit Wasser Spaltung in Salmiak und *salzs. Succinimidin*, $C_2H_4C_2(NH)_3.HCl$, erleidet. Letzteres krystallisirt aus Wasser in langen farblosen glänzenden Blättern, welche ziemlich hygroskopisch sind. — Aus dem salzs. Succinimidoäther und Methylamin entstand *salzs. Dimethylsuccinimidin*, $C_2H_4C_2(NCH_3)_2(NH).HCl$, (Schmelzpunkt 247 bis 248°). — *Salzs. Oxamidin*, $C_2[(NH)_2, (NH_2)]_2.HCl.H_2O$, ist sehr zersetzlich, doch geht es beim Umkrystallisiren nicht in Oximidin über. Auf seine Darstellung und salzs. Oximidoäther (1) sei verwiesen.

C. M. Thompson (2) versuchte, *Tetramethylammoniumcyanid* einerseits aus Blausäure und Tetramethylammoniumoxydhydrat, andererseits aus *Tetramethylammoniumcyanid-Cyansilber* und Schwefelwasserstoff darzustellen. Er erhielt auf diese Weise das Cyanid in langen breiten Nadeln, die sich jedoch ihrer Unbeständigkeit und Zerfliefslichkeit wegen nicht in analysirbarem Zustande gewinnen liefsen (3). Durch die schwächsten Säuren wird aus diesem Cyanid Blausäure abgespalten; bei der Destillation mit Kalihydrat lieferte es Ammoniak, Ameisensäure und eine Tetramethylammoniumoxydverbindung. Bei 225 bis 227° verflüchtigt sich das Cyanid. Mit Silbercyanid verbindet es sich zu dem obigen, bei 211 bis 212° schmelzenden *Doppelsalze* $N(CH_3)_4CN.AgCN$, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether, Benzol und Ligroïn nicht löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt

(1) Pinner und Klein, JB. f. 1878, 840. — (2) Ber. 1883, 2338. — (3) Vgl. dagegen Claus und Merck: diesen JB.: Amine der Fettreihe.

es in feinen farblosen Prismen von bedeutender Länge; es entsteht auch, wenn Tetramethylammoniumjodid mit Silbercyanid zersetzt wird. Bei der Destillation zerfällt es in Cyansilber, Carbylamin, Acetonitril und Trimethylamin. — *Acetonitril* und *Trimethylamin* vereinigen sich auch bei Gegenwart von Cyansilber und bei 150° nicht zu Tetramethylammoniumcyanid; ebensowenig, wie es scheint, *Carbylamin* und *Trimethylamin*. Gegen nascirenden Wasserstoff, der aus Zinkstaub und Natronlauge entwickelt wurde, zeigte sich das Tetramethylammoniumcyanid beständig.

A. Weddige (1) erhielt durch Erhitzen von polymerem *Cyankohlensäureäther* (2), $CNCO_2C_2H_5$, mit Phosphorpentachlorid das *p-Cyankohlensäurechlorid*, CNCOCl, als dickflüssiges gelbbraunes Oel, welches Seinerseits beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ein polymeres *Trichloracetonitril*, CCl_3CN, lieferte. Dieses letztere krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen Blättern oder Prismen vom Schmelzpunkt 91 bis 92°. Es ist in Wasser unlöslich; in Alkohol, Aether und Benzol löst es sich leicht. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak geht es in eine bei 165° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_6N_5Cl_7H_4$ über.

Nach K. Haushofer (3) krystallisirt *Phenylimidopropionitril*, $(C_6H_5CH_2CHCN)_2NH$, vom Schmelzpunkt 108 bis 109° monosymmetrisch [a : b : c = 1,2010 : 1 : 1,4475; β = 80°33'; 0P(001), ∞P(110), — P(111); (110) : (1$\bar{1}$0) = 99°40'; (001) : (110) = 83°55'; (001) : (111) = 57°11'; Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010)]. Eine bei 105 bis 106° schmelzende *Modification* krystallisirt gleichfalls monosymmetrisch [a : b : c = 1,5880 : 1 : ?; β = 65°9'; 0P(001), ∞P(110), ∞P∞(100); (001) : (110) = 76°8'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 110°27'; Ebene der optischen Axen (010)]. — Diese beiden Modificationen entstehen nebeneinander und konnten bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden; ein Gemisch beider schmilzt bei 86 bis 87°.

(1) J. pr. Chem. [2] 26, 188. — (2) JB. f. 1878, 529. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 386.

Nach Fr. Graeff (1) verläuft die Einwirkung rauchender *Salpetersäure* auf *Naphtonitrile* so, daſs sich zuerst *Nitronaphtonitrile*, dann aber *Nitronaphtoësäuren* bilden. Um *α-Nitronaphtonitril* zu gewinnen, erhitzt man am besten 20 g Nitril mit 50 ccm rauchender Säure vom spec. Gewicht 1,48 und 200 ccm concentrirte Säure vom spec. Gewicht 1,3. Der in Alkalien unlösliche Theil des Reactionsproductes läſst sich durch fractionirtes Krystallisiren aus Aether und Petroläther in das schon beschriebene, bei 205° schmelzende Mononitronaphtonitril und ein in Aether leicht, in Petroläther schwer lösliches isomeres *Mononitronaphtonitril*, vom Schmelzpunkt 152 bis 153° trennen; auſserdem sind niedriger schmelzende, leicht lösliche Nitronitrile vorhanden. Das neue *Mononitro-α-naphtonitril*, $C_{10}H_6(NO_2)CN$, ist in kochendem Wasser leichter löslich wie sein Isomeres; es krystallisirt in gelblich gefärbten Nadeln oder glänzenden Flittern; in concentrirter heiſser Salzsäure löst es sich, ohne verändert zu werden, ziemlich reichlich. — Zur Nitrirung von β-Naphtonitril nimmt man auf 20 g Nitril 150 ccm der rauchenden und 100 ccm der concentrirten Säure; neben Producten, welche bei 95 bis 120° schmelzen und in vorwiegender Menge entstehen, bildet sich aus ihm ein *Mononitro-β-naphtonitril*, $C_{10}H_6(NO_2)CN$, vom Schmelzpunkt 172 bis 173°. Dieses ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther und krystallisirt aus den beiden ersteren in goldglänzenden Krystallen. Von Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird es leicht aufgenommen. In Wasser ist es nicht, in Salzsäure wenig löslich; es sublimirt in fast weiſsen groſsen Nadeln. Vgl. diesen Bericht : Nitronaphtoësäuren.

E. Bamberger (2) fand, daſs das *Dicyandiamid* bei 15 bis 20stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° oder, viel vollständiger und glatter, durch 6 bis 8stündiges Erhitzen mit wässerigem kohlensaurem Ammoniak auf 120° in *Melanurensäure* (3) *(Dicyandiamidcarbonsäure)*, $C_3N_4H_4O_2$, übergeführt

(1) Ber. 1883, 2246; vgl. JB. f. 1881, 326. — (2) Ber. 1883, 1074, 1459, 1703. — (3) JB. f. 1855, 461.

wird. Beim Erhitzen mit Wasser scheint das Dicyandiamid zum Theil zuerst in Kohlensäure und Ammoniak zu zerfallen, welche sodann auf das noch unverändert gebliebene Dicyandiamid in angegebener Weise einzuwirken. Die *Melanurensäure* ist keineswegs in Wasser unlöslich, wie Wöhler und Liebig angegeben; sie scheidet sich aus demselben als schweres, sehr fein vertheiltes Pulver ab. Selbst bei 360° ist diese Säure noch beständig und erst bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, indem weiſse Dämpfe (Dicyandiamid ?) entweichen und ein gelber wollenartiger Körper zurückbleibt. *Melanurens. Baryum*, $C_6N_8H_6O_4Ba . 2H_2O$, besteht aus seideglänzenden Prismen; es zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung; bei 120 bis 130° wird es wasserfrei. Auf Zusatz von Silberlösung zur schwach ammoniakalischen Lösung der Säure scheiden sich weiſse Flocken eines Doppelsalzes $C_3N_4H_3O_2Ag . AgNO_3$ ab, die beim Trocknen sich sehr schnell bräunen. Aus der Lösung des Baryumsalzes setzt sich auf Zusatz von Bleizucker ein schweres Krystallpulver von der Zusammensetzung $C_3N_4H_3O_2PbCO_2CH_3$ ab. — Bei mehrtägiger Digestion von *Dicyandiamid* mit gesättigtem *Schwefelwasserstoff*wasser bildet sich *Thiodicyandiamidin*, $C_2N_4H_6S$; wendet man saure Lösungen an, so entsteht das betr. Salz des Thiodicyanamidins; in ammoniakalischer Lösung und bei Temperaturen über 60° verläuft die Umsetzung so, daſs als ihre Endproducte Rhodanammonium und Thioharnstoff auftreten. Das Thiodicyanamidin bildet sich überdieſs sehr leicht, wenn man ein *Dicyandiamidinsalz* mit Schwefelwasserstoffwasser erhitzt. — Durch Zink und Salzsäure wird Dicyandiamid in der Kälte zu Methylamin und Ammoniak reducirt. — *Dicyandiamidnatrium*, $C_2N_4H_3Na$, scheidet sich als weiſser krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine alkoholische Lösung von Dicyandiamid mit Natriumalkoholat versetzt wird. Es ist in verdünntem Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich; durch feuchte Kohlensäure wird es sehr schnell zersetzt; durch Salzsäure wird es in Dicyandiamidin übergeführt. — Nach Bamberger trägt die nachstehende Formel für das Dicyandiamid den Thatsachen am besten Rechnung : NH_2–C(NH)–NHCN; da Bamberger

die Gruppe NH_2–C(NH)– als Guanyl bezeichnet, so ist nach Ihm das Dicyandiamid ein Guanylcyanamid; der Uebergang in *Dicyandiamidin* (Guanylharnstoff) NH_2–C(NH)–NH–CO–NH_2 und in Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) NH_2–C(NH)–NH–CS–NH_2 würde dann in der Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff und Thioharnstoff ein vollkommenes Analogon finden. Im Uebrigen sei auf theoretische Betrachtungen Bamberger's verwiesen. (Vgl. JB. f. 1874, 787.)

F. Rasiński (1) hat beim Erhitzen von *Acetylharnstoff* mit der $2^1/_2$fachen Menge *kohlens. Guanidins* auf 140° eine schwache Base erhalten, die Er *Biuretdicyanamid* nennt. Sie löst sich schwer in Wasser; ihr *Nitrat* $C_4N_7H_9O_2NO_3H$ · krystallisirt in rhombischen Nadeln. Metallverbindungen der Base konnten nicht erhalten werden.

E. Duvillier (2) hat aus *α-Methylamido-* und *α-Aethylamidocapronsäure* und *Cyanamid* *α-Methyl-* und *α-Aethylamidocaprocyamidin* erhalten. Das erstere Cyamidin $C_8H_{15}N_3O$ = $C_6H_{10}O$=[–N(CH_3)–C(NH)–NH–] ist ein in Weingeist leicht, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver; das Aethylcyamidin, $C_9H_{17}N_3O$, krystallisirt in Nadeln. — *α-Oxybutyrocyamin* (3) löst sich bei 15° in 181 Thln. Wasser; sein *Chlorhydrat* ist syrupös; das *Sulfat* $(C_5H_{11}N_3O_2)_2H_2SO_4$. H_2O krystallisirt ähnlich wie das Kaliumsulfat. Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydnitrat rufen nur in schwach alkalischen Lösungen des Cyamins Niederschläge hervor. — Aus *α-Aethylamidobuttersäure* und *Cyanamid* bilden sich bei mehrmonatlichem Stehen Dicyandiamid und *Aethylamidobutyrocyamidin*, C_2H_5CH=[–N(C_2H_5)–C(NH)–NH–CO–], welches in leicht löslichen Blättern krystallisirt.

P. Griefs (4) erhielt kreatinartige aromatische Verbindungen, indem Er aromatische Amine auf *Cyancarbimidamidobenzoësäure*, CN–CNH–NH–C_6H_4COOH, einwirken liefs; so *Phenylbenzglycocyamin*, NH(C_6H_5)–CNH–NH–$C_6H_4CO_2H$, bei

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 157. — (2) Compt. rend. **96**, 1583; **97**, 1486. — (3) JB. f. 1880, 420 f. — (4) Ber. 1883, 336.

Anwendung von Anilin. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich; von verdünnten Mineralsäuren dagegen und auch von Kalilauge wird es leicht aufgenommen. Sein Geschmack ist anfangs schwach bitter, dann aber süfslich. Das *salzsaure Salz* $C_{14}N_3H_{13}O_2 . HCl . H_2O$ besteht aus warzigen Krystallen. Wahrscheinlich ist das Phenylbenzglycocyamin identisch mit dem von Traube aus Anilin und Cyanamidobenzoësäure erhaltenen Phenylbenzkreatin (1). — *β-Naphtylbenzglycocyamin*, $NH(C_{10}H_7)-CNH-NH-C_6H_4CO_2H$, besteht aus kleinen weifsen, schwer löslichen krystallinischen Kügelchen, sein *salzs. Salz* (wasserfrei) aus schwer löslichen, stumpfwinkeligen sechsseitigen Blättchen. — *Amidophenylbenzglycocyamin*, $NH_2-C_6H_4-NH-CNH-NH-C_6H_4CO_2H$, (mit p-Phenylendiamin erhalten) krystallisirt in kleinen grau gefärbten, an beiden Enden zugespitzten Prismen; sein *salzs. Salz* $C_{14}N_4H_{14}O_2 . 2HCl$ bildet leicht lösliche krystallinische Wärzchen. Durch salpetrige Säure verwandelt sich dieses Glycocyamin in eine Diazoverbindung, die sich mit Phenolen und Aminen zu Azoverbindungen vereinigt.

Nach Versuchen von F. Emich (2) giebt das *Biguanid* (3), $C_2H_7N_5$, ebenso wie die substituirten Biguanide (S. 487), zwei Reihen von Salzen; das neutrale *Biguanidsulfat*, $(C_2H_7N_5)_2H_2SO_4 . 2 H_2O$, besteht aus grofsen farblosen Krystallen, die auf Lackmus nicht reagiren; es kann aus dem Biguanidkupfersulfat durch Schwefelwasserstoff erhalten werden. Das saure *Sulfat*, $(C_2H_7N_5)H_2SO_4 . H_2O$, wirkt, entgegen Rathke's (3) Angabe, stark röthend auf blaues Lackmus. — Wird *Biguanid* mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,47 auf 200 bis 210° erhitzt, so spaltet es sich quantitativ nach der Gleichung : $C_2H_7N_5 + 4 H_2O = 2 CO_2 + 5 NH_3$ in Kohlensäure und Ammoniak; Emich ist defshalb geneigt, dem Biguanid eine Constitution zuzuschreiben, welche an die des Guanidins erinnert, da auch dieses beim Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt;

(1) JB. f. 1882, 801. — (2) Monatsh. Chem. 4, 409; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 928. — (3) JB. f. 1879, 337 ff.; f. 1880, 417.

nach Emich's Formel $NH_2-C(NH)-NH-C(NH)-NH_2$ und Bamberger's Nomenclatur (vgl. S. 485) wäre dann das Biguanid ein *Guanylguanidin*.

A. F. Reibenschuh (1) hat aus *Methylamin, Dicyandiamid* und *Kupfersulfat* (2) *schwefels. Methylbiguanidkupfer*, $(C_2H_8N_5)_2CuSO_4H_2 . 2^1/_2 H_2O$, in pfirsichblüthrothen Nadeln erhalten. *Methylbiguanidkupfer* selbst, $(C_2H_8N_5)_2Cu . 3^1/_2 H_2O$, kann entweder aus dem Sulfat durch Natronlauge, oder aus Dicyandiamid, Kupferhydroxyd und Methylamin erhalten werden. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in tiefrosenrothen glänzenden Nadeln, die sehr leicht Kohlensäure anziehen und sich bei 110° violett färben. Aus dem Sulfat wurde mittelst Schwefelwasserstoff *Methylbiguanidsulfat*, $(C_3H_9N_5)_2H_2SO_4$, in kurzen rhomboïdischen Prismen gewonnen, aus welchen man das *saure Sulfat*, $C_3H_9N_5 . H_2SO_4$, — aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt — und *Methylbiguanid*, $C_3H_9N_5$, darstellen kann. Die Base ist syrupös, zieht leicht Kohlensäure an und verwandelt sich dabei in ein krystallinisches *Carbonat*; ihr *Nitrat* krystallisirt in Blättchen, das *Chromat* und *Pikrat* in feinen Prismen; auch das Chloroplatinat krystallisirt. Die Base läfst sich auch direct aus dem Kupferbiguanid durch Schwefelwasserstoff erhalten.

Nach F. Emich (3) geht die Bildung von *Aethylbiguanidkupfersulfat*, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu . H_2SO_4$, aus Aethylamin, Kupfersulfat und Dicyandiamidin besonders leicht und fast quantitativ vor sich. Das Sulfat ist sehr hygroskopisch; es bildet lebhaft carminrothe körnige Krystalle oder rosenrothe Nadeln und löst sich in 4670 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Von angesäuertem Wasser wird es unter Bildung von Aethylbiguanidsalzen leichter aufgenommen. *Aethylbiguanidkupfer*, $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$, krystallisirt sehr gut in rothen Nadeln, in deren wässeriger Lösung viele Metallsalze und auch Kaliumsulfat

(1) Monatsh. Chem. 4, 388; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 907. — (2) Vgl. JB f. 1880, 417. — (3) Monatsh. Chem. 4, 395; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 914.

Niederschläge erzeugen. — *Aethylbiguanid* ist eine weiße, zerfließliche Krystallmasse, welche in ihrem Verhalten dem Diguanid und Methyldiguanid sehr gleicht. Das neutrale *Sulfat*, $(C_4H_{11}N_5)_2H_2SO_4 . 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt rhombisch [nach Pallos; a : b : c = 1,0420 : 1 : 1,3564; (100) ∞P̆∞, (304) $^3/_4$P̆∞, (011) P̄∞, (111) P; (111) : (011) = 38°, (011) : (01$\bar{1}$) = 73°]; das saure *Sulfat*, $(C_4H_{11}N_5)H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$, besteht aus glänzenden, anscheinend rhombischen Krystallen; das *Chlorhydrat*, $C_4H_{11}N_5 . HCl$, wird ebenso wie das saure Salz $C_4H_{11}N_5$, 2 HCl in tafelförmigen, leicht löslichen Krystallen erhalten. *Chloroplatinat* und *Goldchloriddoppelsalz* krystallisiren gleichfalls, doch scheinen dieselben eine constante Zusammensetzung nicht zu besitzen. Die *Pikrate*, $C_4H_{11}N_5 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ und $C_4H_{11}N_5 . 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, krystallisiren gut; ersteres in schwer löslichen, glatten, spießigen Krystallen, letzteres in citronengelben, seideglänzenden Nadeln. — *Aethylbiguanidnickel*, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni$, aus dem Biguanid und Nickeloxyhydrat erhalten, krystallisirt in goldgelben, körnigen Aggregaten; das schwer lösliche *Sulfat*, $(C_4H_{10}N_5)_2Ni . H_2SO_4$, ist licht ockerfarben; man stellt es aus Aethylbiguanid und Nickelsulfat oder aus Aethylbiguanidsulfat und Nickeloxydhydrat dar. — Kobaltoxydhydrat löst sich in Aethylbiguanidlösung mit weinrother Farbe.

A. Smolka (1) hat durch 10- bis 12 stündiges Erhitzen auf 50 bis 60° von *Dicyandiamid* mit einer Lösung von *Isobutylamin-Kupfersulfat schwefelsaures Isobutylbiguanidkupfer*, $(C_6H_{14}N_5)_2Cu . SO_4H_2$, in rothen krystallinischen Krusten erhalten. Bei Temperaturen über 60° scheidet es sich carminroth und wasserfrei, aus concentrirten Lösungen der Generatoren rosenroth und mit 1 Mol., aus verdünnten licht rosenroth und mit 3 Mol. Wasser ab. Bei 105 bis 110° wird die gewässerte Verbindung wasserfrei; eine Zersetzung findet selbst bei 140° noch nicht statt. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 18° in 3834 Thln. Wasser. Durch Erhitzen desselben mit der entsprechenden Menge Chlorbaryum und Wasser kann man eine

(1) Monatsh. Chem. 4, 815.

Lösung des *salzs. Salzes* erhalten; dieses selbst, $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$. $2HCl$. $^1/_2 H_2O$, krystallisirt in blafs rosenrothen mikroskopischen Nadeln, die zu halbkugeligen Gebilden vereinigt sind; bei 125° wird es wasserfrei und löst sich dann bei 20° in 37,76 Thln. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich; bei 140° zersetzt es sich noch nicht; durch Zink oder Eisen kann man ihm das Kupfer entziehen und so salzs. Isobutylbiguanid darstellen. — Das auf analoge Weise wie das salzs. Salz erhaltene *Nitrat,* $(C_6H_{14}N_5)_2Cu . 2 NO_3H$, besteht aus rosenrothen kugeligen Krystallaggregaten und löst sich bei 26,5° in 73,15 Thln. Wasser. — *Isobutylbiguanidkupfer* selbst, $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$, aus dem Sulfat durch Natronlauge abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in feinen rosenrothen Nädelchen. In verdünnter Salpeter- oder Salzsäure löst sich das Guanidkupfer leicht, beim Vorwalten der Säure jedoch unter Zersetzung. Seine wässerige Lösung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an; mit den Chloriden der Schwermetalle giebt diese Lösung Niederschläge der betreffenden Hydroxyde; umgekehrt rufen in ihr Schwefelsäure, Oxalsäure, Kieselflufssäure und Kohlensäure oder Salze dieser Säuren Fällungen hervor. Aus Salmiak setzt die Kupferbase Ammoniak in Freiheit. Ihr *salzs. Salz* zeigt folgende Reactionen : Fixe Alkalien erzeugen in seiner Lösung einen rothen, beim Erwärmen löslichen Niederschlag der freien Basis; Ammoniak giebt keine Fällung; auf Zusatz von Natriumsulfat, -carbonat, -phosphat, -borat, -hyposulfit und -silicofluorid, ebenso der Chromate von Kalium, ferner von Kaliumoxalat und -ferrocyanid scheiden sich die betreffenden Salze der Kupferbasis ab, welche von Säuren wieder gelöst resp. zersetzt werden. Hiernach hat das Isobutylbiguanid als Base einen ähnlichen Charakter wie der Baryt. — *Isobutyldiguanidsulfat,* $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2SO_4 . 1^1/_2 H_2O$, durch Zersetzen des entsprechenden kupferhaltigen Salzes erhalten, krystallisirt in wasserhellen Krystallblättern, oder grofsen, lebhaft glänzenden Säulen wahrscheinlich des triklinen Systems; 1 Thl. löst sich bei 16° in 3,8 Thln, Wasser; ein wohl krystallisirter Alaun liefs sich mit ihm nicht darstellen. — *Saures Isobutylbiguanidsulfat,* $C_6H_{15}N_5 . H_2SO_4$

. $1\frac{1}{2}\ H_2O$, aus vorigem Salze erhalten, krystallisirt in grofsen durchsichtigen Tafeln. — *Isobutylbiguanidchlorhydrat*, $C_6H_{15}N_5 . HCl$, aus dem Sulfat mit Chlorbaryum dargestellt, bildet dünne zerbrechliche Prismen, die sich bei 16,5° in 2,5 Thln. Wasser lösen und bei 216° schmelzen. Das saure Salz, $C_6H_{15}N_5 . 2\ HCl$, krystallisirt aus Alkohol in federartigen Nadeln; es ist sehr leicht löslich und schmilzt bei 194°. — Das *Chloroplatinat*, $C_6H_{15}N_5 2\ HCl . PtCl_4 . H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, fächerförmig gruppirten, vierseitigen Tafeln; in Wasser ist es leicht löslich, auch von Aether wird es aufgenommen. Das *Chromat*, $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2CrO_4 . H_2O$, besteht aus durchsichtigen gelben Krystallen, das *Oxalat*, $(C_6H_{15}N_5)_2 . H_2C_2O_4$, aus vierseitigen Täfelchen. *Isobutylbiguanid* selbst konnte nur in syrupartigem Zustande erhalten werden; es ist eine starke Basis, welche Ammoniaksalze zersetzt und mit den meisten Salzen der Schwermetalle und Erden Niederschläge der betreffenden Oxydhydrate giebt. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und erstarrt nach und nach zu einem sehr hygroskopischen Carbonat. Wird die Basis mit Chloroform und alkoholischem Natron erwärmt, so entwickelt sich sofort Carbylamingeruch.

Nach F. Grünling (1) krystallisirt *Triphenylguanidin*, $C(NHC_6H_5)_2NC_6H_5$ (Schmelzpunkt 143°), rhombisch. [a : b : c = 0,6707 : 1 : 0,5335; beobachtet : (110) ∞P, (010) $\infty \breve{P} \infty$, (101) $\bar{P} \infty$; (110) : (1$\bar{1}$0) = 67°42′; (101) ($\bar{1}$01) = 80°4′; ziemlich vollkommen spaltbar nach (010) und (100); Ebene der optischen Axen (001)].

Nach E. v. Meyer (2) ist das *Kyanmethin* (3), $C_6H_9N_3$, in Wasser 2140 mal, in Alkohol drei- bis viermal löslicher als das Kyanäthin (1 Thl. des ersteren löst sich bei 18° in 0,64 Thln. Wasser und in 5,25 Thln. Alkohol). Seine Entstehungsweise entspricht auf das Genaueste der von Kyanäthin (4); das bei der Wechselwirkung von Natrium und Cyanmethyl entweichende

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 583. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 152. — (3) JB. f. 1871, 696. — (4) JB. f. 1880, 397; f. 1882, 375.

Gas ist Methan und nur ein Dritttheil des Natriums verbindet sich mit Cyan zu Cyannatrium. — *Kyanmethin-Argentonitrat*, $(C_6H_9N_3)_2 . AgNO_3$, krystallisirt in farblosen Rhomboëdern; die durch salpetrige Säure aus dem Kyanmethin entstehende *Oxybase*, $C_6H_7N_2(OH)$, liefert ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes *salpeters. Salz*, $C_6H_8N_2O . NO_3H$, und eine flockige, voluminöse *Silber*verbindung, $C_6H_7AgN_2O$. — Mit essigs. Blei, Quecksilberchlorid, Baryumchlorid u. s. w. giebt Kyanmethin amorphe, voluminöse Niederschläge; durch Brom wird es in saurer Lösung in *Bromkyanmethin* $C_6H_8BrN_3$ (1) verwandelt, welches seinerseits durch überschüssiges Brom bei 110 bis 130° in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure zerlegt wird. Durch salpetrige Säure wird aus ihm eine *Bromoxybase* $C_6H_7BrN_2O$ gebildet, deren *Silbersalz* die Zusammensetzung $C_6H_6AgN_2OBr$ besitzt.

Urethane, Harnstoffe, Sulfo-(Thio-)Harnstoffe.

Nach Berthelot (2) geht das Vereinigungsproduct von Kohlenoxysulfid und Ammoniak, *amido-α-thioameisens. Ammonium*, NH_2COSNH_4, bei Gegenwart von Metalloxyden sehr leicht in *Harnstoff* über; dagegen entstehen beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung neben Harnstoff auch Thioharnstoff und Thiocyanammonium, deren Bildung, wie Berthelot geneigt ist anzunehmen, vielleicht durch die Anwesenheit von amido-β-thioameisens. Ammoniak, NH_2CSONH_4, im ursprünglichen Producte bedingt ist.

A. R. Leeds (3) machte darauf aufmerksam, daſs die von Schiff früher (4) gegebenen Zahlen für *Oenanthureïd* gerade so sehr für die Formel $C_{131}H_{244}N_{32}O_{16}$ und für ähnliche sprechen,

(1) JB. f. 1871, 696. — (2) Bull. soc. chim. [2] **39**, 145; Ann. chim. phys. [5] **30**, 589. — (3) Ber. 1883, 293; vgl. JB. f. 1882, 382. — (4) JB. f. 1868, 691.

wie für die von Schiff gewählte $C_{89}H_{180}H_{24}O_{12}$. Auf andere kritische Bemerkungen gegen Schiff sei verwiesen.

F. Kalckhoff (1) erhielt *o-Oxyphenylharnstoff*, CO=(–NH_2, –NHC_6H_4OH), durch Wechselwirkung zwischen salzs. *o-Amidophenol* und *Kaliumcyanat* in concentrirter heifser wässeriger Lösung. Er besteht aus weifsen zugespitzten Prismen, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren löst er sich leicht; in feuchtem Zustande und auch durch Platinchlorid erleidet er schnell Zersetzung. — Der in analoger Weise dargestellte *p-Oxyphenylharnstoff*, CO(NH_2, NHC_6H_4OH), krystallisirt in kleinen Tafeln, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen; im Uebrigen verhält er sich wie die o-Verbindung. — *p-Oxyphenylthioharnstoff*, CS(NH_2, NHC_6H_4OH), aus salzs. Amidophenol und Thiocyankalium dargestellt, krystallisirt in glänzenden röthlichen Tafeln vom Schmelzpunkt 214°. In kaltem Alkohol und Wasser löst er sich nur wenig; in Alkalien und concentrirten Säuren ist er leicht löslich. Mit Platinchlorid giebt er mikroskopische Krystalle eines Chloroplatinats. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd giebt er amorphe dunkle Producte. *p-Oxyphenyl-phenylthioharnstoff*, CS(NHC_6H_5, NHC_6H_4OH), läfst sich durch Erhitzen von salzs. p-Amidophenol, Phenylsenföl und Natronhydrat darstellen. Er schmilzt bei 162°.

Nach W. Hentschel (2) entsteht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 220° von *Phenolnatrium* mit *carbanils. Aethyl* neben Phenetol *Diphenylharnstoff*, CO(NHC_6H_5)$_2$, welcher überdiefs sich am bequemsten aus Chlorkohlenoxyd und in Wasser suspendirtem Anilin darstellen läfst. Der Diphenylharnstoff läfst sich nach Angabe Hentschel's ohne alle Zersetzung bei 260° destilliren, wonach frühere Angaben von Merz und Weith (3) zu berichtigen sind; er läfst sich stundenlang auf 220° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden; im Wasserstoffstrom sublimirt er in langen weifsen Nadeln. Wird er mit

(1) Ber. 1883, 374. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 498. — (3) JB. f. 1869, 641, 642.

Natriumäthylat im Wasserstoffstrom auf 220° erhitzt, so setzt er sich mit diesem nach der Gleichung (1) : 2 $CO(NHC_6H_5)_2$ + C_2H_5ONa = $CO_3C_2H_5Na$ + $C(NHC_6H_5)_2NC_6H_5$ + $C_6H_5NH_2$ in äthylkohlens. Natrium und *Triphenylguanidin* um. Bei Anwesenheit von Phenolnatrium entsteht aus diesem und dem Aethylcarbonat neben Alkohol *salicyls. Natrium* : $CO_3NaC_2H_5$ + C_6H_5ONa = $C_6H_4(ONa)CO_2Na$ + C_2H_6O. Mit Natronhydrat geschmolzen setzt sich der Diphenylharnstoff glatt in Anilin und Triphenylguanidin um.

K. Mainzer (2) hat fortgesetzt (3) aromatische Thioharnstoffe dargestellt sowie auf ihr Verhalten dieſsmal gegen Phosphorsäurelösung (4) untersucht und gefunden, daſs sich dieselben gegen diese Säure gerade so wie gegen Salzsäure verhalten; aus *Phenyl-β-naphtylthioharnstoff* und aus *p-Tolyl-α-naphtylthioharnstoff* entstanden zwei Senföle und je zwei Amine. — *Di-p-äthylphenylthioharnstoff (Di-p-phenäthylthioharnstoff)*, $CS(NHC_6H_4C_2H_5)_2$, aus *Aethylphenylamin* (5) und Schwefelkohlenstoff dargestellt, schmilzt bei 144° und liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäurelösung *Aethylphenylsenföl*, $C_6H_4(C_2H_5)NCS$, eine schwach gelb gefärbte, bei 255,5 bis 256° siedende Flüssigkeit. Aus dieser wurde in bekannter Weise *Phenyläthylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5, NHC_6H_4C_2H_5)$ (Schmelzpunkt 103 bis 104°) erhalten. — *α-Naphtyläthylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_{10}H_7, NHC_8H_9)$, aus α-Naphtylsenföl und Aethylphenylamin dargestellt, schmilzt bei 148°, der isomere *β-Naphtyläthylphenylthioharnstoff* bei 158 bis 159°. *Phenylisobutylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5, NHC_6H_4C_4H_9)$, schmilzt bei 152°, *p-Tolylisobutylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_7H_7, NHC_6H_4C_4H_9)$, bei 137°, *Aethylphenylisobutylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_8H_9, NHC_{10}H_{13})$, bei 140°, *β-Naphtylisobutylphenylthioharnstoff* bei 152°; letzterer zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen höheren Schmelzpunkt. Sämmtliche Thioharnstoffe liefern beim Erhitzen mit Phosphorsäure zwei Amine und zwei Senföle; aus dem letztgenannten

(1) Die im Original angeführte Gleichung ist unrichtig *(F.)*. — (2) Ber. 1883, 2016. — (3) JB. f. 1882, 385. — (4) JB. f. 1882, 378. — (5) JB. f. 1879, 332, 439 f. (Phenyläthylamin).

Schuppen, Staub, Stäbchen; die Harnsäure der Wirbellosen ist dagegen für Glycerin fast vollkommen unempfindlich. Diese Umlagerung erfolgt unabhängig vom Einfluſs der Luft. Wasserhaltiges Glycerin ist unwirksam.

E. Jahns (1) hat nachgewiesen, daſs das *Lösungsvermögen* von *Salzen* resp. *Salzlösungen* für *Harnsäure* bei Blutwärme nicht viel geringer ist als bei Siedehitze, vorausgesetzt, daſs die angewandte Menge Wasser ausreicht, die Harnsäuresalze in Lösung zu halten. In keinem Falle wird jedoch mehr Harnsäure aufgenommen, als von den betreffenden Salzen chemisch gebunden werden kann. Aus diesem Grunde ist das Lösungsvermögen von Chlornatrium-, Chlorlithium- und Natriumsulfat-Solution nicht gröſser wie das des gleich groſsen Volumens reinen Wassers. Derselbe giebt folgende Zusammenstellung für das Lösungsvermögen anderer Salze: 1 Thl. Lithiumcarbonat löst 3,51 Thle., 1 Thl. Lithiumbenzoat 0,026 Thle., 1 Thl. Natriumcarbonat ($+10H_2O$) 0,98 Thle., 1 Thl. Natriumdicarbonat 1,25 Thle., 1 Thl. Natriumphosphat ($+12H_2O$) 0,36 Thle., 1 Thl. Borax ($10H_2O$) 0,83 Thle., 1 Thl. Magnesiumborocitrat (1 Thl. Magnesia alba, 2 Thle. Citronensäure, 2 Thle. Borax) 0,093 Thle. Harnsäure. Für je 200 ccm Wasser ist diesen Zahlen noch 0,0214 g Harnsäure hinzuzurechnen, so daſs also z. B. eine Auflösung von 1,0 g Lithiumcarbonat in 1 Liter Wasser $3,51 + 0,107 = 3,617$ g Harnsäure bei 38 bis 40° innerhalb 8 Stunden aufzunehmen vermag. Derselbe hat ferner untersucht, welche Mengen von Harnsäure und Harnsteinen von verschiedenen Mineralwässern in verdünntem und unverdünntem Zustand bei Blutwärme aufgenommen werden und vergleicht diese Mengen mit denjenigen, welche die gleichen Quantitäten Mineralwasser aufgelöst haben würden, wenn die in ihnen enthaltenen Carbonate in Urate verwandelt worden wären. Die Menge Harnsäure, welche durch das zur Verdünnung benutzte destillirte Wasser in Lösung geführt wird, ist natürlich abzüglich in Rechnung gebracht worden. Die in folgender Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich stets auf

(1) Arch. Pharm. [3] **29**, 511.

50 ccm Mineralwasser, die unter I. gelten für unverdünntes, die unter II. für dreifach, und III. für 10 bis 40fach verdünntes Mineralwasser und für Gramme Harnsäure; die unter IV. für dreifach verdünntes Wasser und Harnsteine; V. giebt die von der Theorie für Harnsäure verlangten Zahlen.

	I. unverdünnt	II. 3fach verd.	III. 10 f. verd.	IV.	V. Theorie
Vichy, Grande Grille	0,191	0,437	0,571	0,555	0,634
Biliner Sauerbrunnen	0,147	0,346	0,512	0,490	0,555
Carlsbader Sprudel	0,136	0,240	0,273	0,315	0,298
Emser Krähnchen	0,129	0,236	0,262	0,305	0,277
Tarasper Luciusquelle	0,127	0,553	0,903	0,560	0,930
Marienbader Kreuzbr.	0,118	0,270	0,344	0,350	0,363
Neuenahr, Victoriaquelle	0,107	0,161	0,178	0,220	0,192
Salzschlirf, Bonifac. Brunn.	0,099	0,160	0,163	0,180	0,116
Obersalzbrunn, Kronenq.	0,097	0,202	0,225	0,250	0,240
Franzensbad, Salzquelle	0,079	0,146	0,147	0,180	0,195
Wildungen, Helenenquelle	0,0609	0,283	0,395	0,370	0,408
Wiesbaden, Kochbrunnen	0,0607	0,066	0,068	0,095	0,075
Lippspringe, Arminiusquelle	0,0605	0,070	0,070	0,100	0,079
Afsmannshäuser Lithionw.	0,0458	0,047	0,047	0,070	0,051
Göttinger Wasserleitung	0,0455	0,047	—	—	0,050.

Der Gehalt dieser Wasser an Lithium ist durchweg so gering, daſs er für die vorliegenden Versuche ziemlich bedeutungslos ist; kommt doch bei dem lithionreichsten Wasser, dem Aſsmannshäuser, auf Rechnung dieses Salzes nur der zehnte Theil der in Lösung gegangenen Harnsäure, während auf Rechnung des Natriumdicarbonats mehr als ein Viertel, auf die der Carbonate der alkalischen Erden mehr als die Hälfte zu setzen ist.

A. Michael (1) versuchte *Mesoxalyldiureïd*, $C_5H_4N_4O_4$ = C_3O_3≡[-NH-CO-NH-]$_2$, durch Erhitzen gleicher Theile *Mesoxalsäure* und *Harnstoff* auf 110° zu erhalten; es bildet sich jedoch, unter Entwicklung von Kohlensäure, *Allantoïn*, $C_4H_6N_4O_3$ = NH_2-CO-NH-CH=[-NH-CO-NH-CO-] (2). Bei Gegenwart von Phosphortrichlorid beginnt die Kohlensäureentwicklung schon bei noch niederer Temperatur; als Hauptproduct wurde hierbei

(1) Am. Chem. J. 5, 198. — (2) JB. f. 1876, 772.

eine gelbe amorphe Substanz gewonnen, aus welcher sich durch Salpetersäure Alloxan nicht darstellen liefs. – Aehnliche Resultate wurden mit Mischungen von *Alloxansäure*, *Harnstoff* und *Dreifach-Chlorphosphor* erzielt. — *Mesoxalsäureäther* und *Harnstoff* wirken nicht auf einander ein, auch nicht, wenn sie in geschlossenen Röhren mit einander erhitzt werden. — Ferner bespricht Derselbe die wichtigsten Umsetzungen der *Harnsäure*, von der Voraussetzung ausgehend, sie sei ein Reductionsproduct des Mesoxalyldiureïds von entweder der Formel [–NH–CO–NH–CO–]=C=[–NH–CO–N=CH–] oder der nachstehenden : [–NH–CO–NH–CO–]=C=[–NH–CO–NH–C–]. Die entsprechenden Formeln für das *Glycoluril* werden dann : [–CH=N–CO–NH–]=CH–NH–CO–NH_2 resp. [–C–NH–CO–NH–]=CH–NH–CO–NH_2 (1). Auf Einzelheiten der Besprechung kann nicht eingegangen werden; nur sei erwähnt, dafs Derselbe die Synthese von Mesoxalyldiureïd resp. von Harnsäure aus *Dibrommalonsäure* und *Harnstoffsilber* oder aus *Dibrommalonylchlorid* und *Harnstoff* für möglich hält.

Nach F. Grünling (2) krystallisirt *Allantoïn*, $C_4H_6N_4O_3$ (3), monosymmetrisch [a : b : c = 1,5587 : 1 : 1,4348; β = 86°42'; (001)0P, (100)∞P∞, (10$\bar{1}$)P∞, (110)∞P; (100):(110) = 57°16'; (001):(110) = 88°14'; (110):(10$\bar{1}$) = 69°17'; spaltbar nach (10$\bar{1}$); optische Axenebene (010).

A. Ehrlich (4) erhielt durch Erhitzen von *o-Tolylglycocoll* und *Harnstoff* auf 180° *o-Tolylhydantoïn* (5), $C_{10}H_{10}N_2O_2$; dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien, Säuren, Alkohol, heifsem Wasser und heifser Salzsäure. Von Aether und Eisessig wird es schwer aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt es in strohgelben, abgerundeten Platten, die bei 176° schmelzen. Durch Einwirkung von Barythydrat auf dieses Hydantoïn entstand zwar ein Baryumsalz, doch gelang es nicht, aus diesem die Hydantoïnsäure abzuscheiden, vielmehr wurde immer das

(1) Im Original ist eines der Kohlenstoffe als zweiwerthig behandelt. K. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 585. — (3) JB. f. 1876, 772. — (4) Ber. 1883, 742. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 858.

Hydantoïn zurückerhalten. Gegen alkoholisches Kali und Salzsäure ist o-Tolylhydantoïn sehr beständig.

Nach W. Trzciński (1) entsteht beim Zusammentreffen von *Thioharnstoff* (3 bis 3,5 Thle.) und *Dibrombarbitursäure* (10 Thle.) in wässeriger oder alkoholischer Lösung ein Niederschlag von *Thiopseudoharnsäure* (2), $C_5H_6N_4SO_3$. — Mit Rhodanammonium resp. -Kalium setzt sich die Dibrombarbitursäure in alkoholischer Lösung zu *rhodanbarbitursaurem Ammonium* $C_5O_3N_3H_2S(NH_4)$ resp. zu $C_5O_3N_3H_2SK$ um; als Nebenproduct entsteht hierbei in geringer Menge eine gelbe, in Aether und Wasser lösliche stickstoff- und schwefelhaltige Substanz. Die erwähnten Salze der Rhodanbarbitursäure scheiden sich bei der Reaction als Niederschläge ab und werden durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen rhombischen Tafeln erhalten. Das entsprechende *Silber*salz $C_5O_3N_3H_2SAg$ ist schwer löslich und krystallinisch. Beim Kochen dieser Salze mit Schwefelammonium bildet sich Rhodanammonium. Die freie Rhodanbarbitursäure liefs sich nicht darstellen; an ihrer Stelle bildeten sich *Sulfodialursäure* (3), Blausäure, Sulfocyansäure und andere Producte. Durch Erhitzen mit Kalilauge gehen die erwähnten Salze unter Wasseraufnahme in Sulfodialursäure, Kohlensäure und Ammoniak über: $CO=[-NH-CO-]_2=C=(SCN, K) + 2H_2O = CO=[-NH-CO-]_2=CH(-SK) + CO_2 + NH_3$. — Für die *Thiopseudoharnsäure* leitet Derselbe auf Grund dieser Versuche die Formel $CO=[-NH-CO-]_2=CH-S-C\equiv(=NH, -NH_2)$ ab.

M. Ceresole (4) hat durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von salzs. *Hydroxylamin* und *Alloxan Violursäure* erhalten: $CO=[-NH-CO-]_2=CO + NH_2OH = H_2O + CO=[-NH-CO-]_2=C=NOH$; beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt sich dieselbe, wie alle Nitrosokörper, z. B. auch *Nitrosomalonsäureäthyläther*, unter Bildung von Hydroxylamin.

(1) Ber. 1883, 1057. — (2) JB. f. 1871, 741; f. 1872, 704; JB. f. 1879, 353. — (3) JB. f. 1871, 742. — (4) Ber. 1883, 1133; vgl. diesen JB., Nitrosomalonsäure.

32*

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Th. Zincke (1) hält bei den mit Hülfe von *Metallchloriden* ausgeführten *Kohlenwasserstoffsynthesen* die Annahme der Entstehung von Zwischenproducten nicht immer für richtig, wie Er an einer Anzahl von Beispielen erläutert.

B. Köhnlein (2) entdeckte eine bequeme Methode zur Darstellung der *Homologen* des *Methans*, der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, welche darin besteht, dafs man von Wasser und freiem Chlor völlig gereinigtes Chloraluminium mit den trockenen Alkyljodiden in geschlossenen luftleeren Röhren einige Stunden lang erhitzt. *Aethyljodid* reagirt in der Kälte, im Verhältnisse $AlCl_3 : 3 C_2H_5J$ angewandt, nicht, bei 5 stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° resultirt *Aethan*. Bei Anwendung entsprechender Mengen normalen *Propyljodids* beginnt schon in der Kälte eine Reaction, beim Erhitzen auf 130 bis 140° entstehen *Propan*, Jod, Chlor- und Jodwasserstoff, ferner eine geringe Menge eines schwarzen, in Wasser und Säuren unlöslichen brennbaren Körpers, kein Propylen. *Isobutyljodid* liefert in offenem Gefäfse mit Chloraluminium in der Kälte *Butylen* und Jodwasserstoff, beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° dagegen *Butan* (wahrscheinlich *Isobutan*).

F. Krafft und Lützelschwab (3) wiesen durch sorgfältige Beobachtungen nach, dafs die aus Braunkohlentheer dargestellten höheren *Paraffine*, nämlich die *Kohlenwasserstoffe* $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$ mit den von Ersterem früher (4) künstlich erhaltenen Körpern der gleichen Zusammensetzung identisch, also *normale* Paraffine seien. Die Naturproducte stammten aus einem bei 52 bis 54° schmelzenden Handelspräparat.

Markownikoff und Oglobin (5) erhielten bei Einwirkung von Chlor auf die *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n} des kaukasischen *Petroleums* gechlorte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}Cl$, wobei gleichzeitig mehrere Isomere entstanden. Einige derselben

(1) Ann. Chem. 220, 226 (2). — (2) Ber. 1883, 560. — (3) Chemikerzeit. 1883, 153. — (4) JB. f. 1882, 44 f. — (5) Bull. soc. chim. [2] 40, 24 (Corresp.).

zersetzen sich leicht unter Bildung von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}. Sie verhalten sich den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} insofern analog, als sie durch doppelte Zersetzung Essigäther bilden. Dieselben fanden *Kohlenwasserstoffe* der aromatischen Reihe in mehreren Fractionen des Rohpetroleums, unter anderen *Diäthyltoluol* und *Pseudocumol.*

A. Kurbatow (1) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf die bei 135 bis 140° übergehenden Antheile der kaukasischen *Naphta* eine bei 218° schmelzende krystallinische Verbindung $C_6H_5Cl_3$. Jene Fraction enthielt auch noch einen *Kohlenwasserstoff* C_9H_{18}. Die bei 155 bis 160° siedende Fraction lieferte beim Chloriren bei 208° schmelzende Krystalle von *Trichlormesitylen.*

F. Just (2) hat den Einflufs des „asymmetrischen" Kohlenstoffatoms auf die vom activen *Amylalkohol* derivirenden *Aethane* untersucht. Er wiederholte zunächst die von Le Bel (3) angestellten Versuche, bei welchen das Jodür des optisch activen Amylalkohols in inactives *Methylamyl (Methyldiäthylmethan)* übergeführt wurde. Ferner versuchte Er die Umwandlung des *activen Amyljodürs* in Aethane, bei welchen die „Asymmetrie" erhalten bleibt, und untersuchte ihr optisches Verhalten. Zur Darstellung des optisch activen Amylalkohols aus dem Fuselöl wurde das von Le Bel (4) angegebene Verfahren angewendet. Bei der Darstellung des Methyldiäthylmethans trat die Einwirkung des Natriums auf das Gemisch von optisch activem Amyljodür mit Methyljodür in der Kälte nicht ein, auch nicht nach Zusatz von etwas Essigsäureäthyläther, Alkohol oder von viel Aether; erst beim Erhitzen der Flüssigkeit erfolgte eine rasch wieder nachlassende Reaction. Nach fünfstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° war die Einwirkung beendigt. Die Röhren enthielten nunmehr neben unverändertem Jodmethyl ansehnliche Mengen eines bei 160° siedenden Kohlenwasserstoffes (*Diamyl,* siehe unten). Durch Reduction des optisch

(1) Ber. 1883, 966 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 186 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. 220, 146. — (3) JB. f. 1876, 351. — (4) JB. f. 1878, 384.

activen Amyljodürs mit Zink und Salzsäure in Alkohollösung und unter Abkühlung mit Eis, was eine Woche in Anspruch nahm, wurde kein Amylen, sondern ein Oel erhalten, welches nach dem Rectificiren bei 30° überdestillirte. Es war optisch inactives *Pentan*. Seine Dichte bei 13°, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, war 0,6375. — In gelinder Wärme wirkt Natrium auf ein Gemisch von optisch activem Amyljodür und Aethyljodür leicht und mit großer Energie ein. Um ohne Gefahr arbeiten zu können, wurden nie mehr als 40 g Amyljodür mit 30 g Aethyljodür und 10 g Natrium jedesmal in Reaction gebracht. Zuletzt wurde noch einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, um die Einwirkung zu vervollständigen. Das entstandene Oel wurde im Oelbade übergetrieben, sodann zur Beseitigung etwa entstandener Alkylene mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure so oft geschüttelt, bis keine Erwärmung mehr eintrat und Jod keine Färbung mehr erzeugte. Das entsäuerte und getrocknete Oel wurde sodann fractionirt destillirt. Unterhalb 120° ging die Hauptmenge, bis 165° der kleine Rest über. Ersterer Theil siedete nach oft wiederholter Rectification bei 91°, er stellte ein leicht bewegliches Oel dar. Es lag ein *Heptan* (C_7H_{16}) vor und zwar *Methyläthylpropylmethan*. Dasselbe hatte bei 20° die Dichte 0,6895 und drehte in 200 mm langer Schicht die Polarisationsebene des Lichtes um + 5,39°. Die höher siedenden Theile zeigten nach dem Rectificiren den Siedepunkt 160°, sie waren *Diamyl* ($C_{10}H_{22}$). Bei einer besonderen Darstellung des letzteren wurde die Flüssigkeit nach dem Abdestilliren aus dem Oelbade in der Siedhitze mit Natriumscheiben behandelt, bis solche nicht mehr ihren Glanz verloren, sodann wiederholt destillirt, mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, wie oben beschrieben, behandelt, entsäuert, getrocknet und wieder destillirt. Der Siedepunkt war jetzt ebenfalls (1) 160°. Das Product hatte die Dampfdichte 4,82 (berechnet 4,91) und das spec. Gewicht 0,7463 bei 22°. Es drehte die Ebene

(1) Siehe oben S. 501.

des polarisirten Natriumlichtes bei 22° in 200 mm langer Schicht um + 12,97°. Für die spec. Drehungsvermögen der in dieser Abhandlung besprochenen Präparate ergaben sich folgende Werthe : Activer Amylalkohol (*β-Butylcarbinol*) $\alpha = -2{,}82^{\circ}$, actives Amyljodür (*β-Butylcarbinjodür*) $\alpha = +2{,}43^{\circ}$, *Aethyldimethylmethan* $\alpha = 0$, *Methyläthylpropylmethan* $\alpha = +3{,}93^{\circ}$ und actives Diamyl $\alpha = +8{,}69^{\circ}$.

Berthelot (1) kommt nochmals auf die bereits im vorigen Jahre (2) mitgetheilten Versuche über die Vereinigung von *Wasserstoff* mit *Aethylen* zurück.

Nach P. Cazeneuve (3) liefert ein inniges Gemisch von feuchtem Silberpulver mit *Jodoform* schon in der Kälte schnell *Acetylen*, C_2H_2, nach der Gleichung : $2\,CHJ_3 + 6\,Ag = 6\,AgJ + C_2H_2$. Am besten setzt man bei dieser Reaction noch etwas sehr feines Kupferpulver zu. Auch die meisten anderen Metalle, welche sich mit Jod verbinden, wie Quecksilber, Zink, Eisen, zersetzen das Jodoform ebenso in Gegenwart von wenig Wasser. Mit Zink wurde aufser dem Acetylen ein brennbares, jodhaltiges Gas und eine schwere, angenehm ätherisch riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit erhalten. Befeuchtet man das Gemisch von Jodoform und Zink statt mit Wasser mit einer kalt gesättigten Kupfersulfatlösung, so wird sehr beträchtlich mehr Acetylen erzeugt und dieses enthält weniger von der Jodverbindung. Auch beim Erhitzen von Jodoform über seinen Schmelzpunkt hinaus entsteht Acetylen.

A. Sabanejeff (4) erhielt jetzt (5) *Acetylendibromür* durch Einwirkung von Zink und Alkohol auf *Acetylentetrabromür*. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur das Dibromür; steigt dagegen die Temperatur der Reactionsmasse, so entsteht auch *Acetylen*. Diese Reactionen verlaufen nach den Gleichungen: $C_2H_2Br_4 + Zn = C_2H_2Br_2 + ZnBr_2$ und $C_2H_2Br_2 + Zn = C_2H_2 + ZnBr_2$. Zur Darstellung des Dibromürs läfst man am

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 145; Ann. chim. phys. [5] **30**, 539. — (2) JB. f. 1882, 398. — (3) Compt. rend. **97**, 1371. — (4) Ann. Chem. **216**, 251. — (5) Vgl. JB. f. 1875, 266.

besten in einen mit einem Rückflufskühler versehenen geräumigen Kolben, in welchem sich das Acetylentetrabromür nebst einem Ueberschufs von Zink befindet, unter starker Kühlung durch einen Tropftrichter die Hälfte von dem Gewichte des Tetrabromürs an Alkohol langsam einfliefsen. Sobald die Wärmeentbindung aufgehört hat, filtrirt man vom Zink ab, versetzt mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, destillirt das mit Wasser gewaschene Acetylendibromür mit Wasserdampf, scheidet das übergegangene Product vom Wasser und trocknet es mit Chlorcalcium. Um das Dibromür frei von Tetrabromür zu erhalten, treibt man die Destillation mit Wasserdampf nur so weit, bis Wasser und Oel zu gleichen Theilen übergehen. Die Ausbeute beträgt dann 70 Proc. der theoretischen. Das erhaltene unreine Acetylendibromür destillirt von 103 bis 116°, nach dem Fractioniren zum gröfsten Theile bei 107 bis 111°. Durch Kochen des Aethylendibromürs mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge und Waschen des Gases mit einer ebensolchen Lauge wird ein Acetylen erhalten, das nur 5 bis 10 Proc. Vinylbromür enthält und von Brom viel rascher absorbirt wird als das reine Acetylen; dasselbe eignet sich zur Ueberführung in Acetylendibromür sehr gut. Das Acetylendibromür, $C_2H_2Br_2$, ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, die bei 108 bis 110° (1) destillirt und bei 0° das spec. Gewicht 2,271, bei 19° das spec. Gewicht 2,223 hat. Derselbe schreibt dem *Acetylendibromür* die Constitutionsformel (CHBr=CHBr) zu. Der Körper siedet um mehr als 20° höher als sein unsymmetrisches Isomeres, das *Dibromäthylen* (CH_2=CBr_2), von dem er sich auch durch sein Unvermögen sich zu polymerisiren unterscheidet. Zur Darstellung dieses unsymmetrischen Isomeren wurde unter Kühlen Zink auf eine alkoholische Lösung von *Dibromäthylenbromür*, CBr_3–CH_2Br, einwirken lassen, das entstandene Dibromür wurde mit Wasser ausgefällt, getrocknet und destillirt. Es ging bei 87 bis 92° über und erstarrte bald unter partieller Polymerisa-

(1) Vgl. Anschütz, JB. f. 1879, 384.

tion. — Derselbe (1) hat ferner gemischte *Haloïdverbindungen* des *Acetylens* untersucht. *Acetylendichlordibromür*, $C_2H_2Br_2Cl_2$, erhielt Er durch Reaction molekularer Mengen von Antimonpentachlorid mit Acetylendibromür, am besten unter Abkühlung. Das Rohproduct erreicht die theoretische Ausbeute, doch enthält es noch Verbindungen, die durch Austausch von Brom gegen Chlor entstanden sind. Es geht vollständig zwischen 140 und 210° über. Bei der fractionirten Destillation gingen drei Viertel desselben zwischen 190 und 200° und davon wieder die Hälfte zwischen 195 und 200° über. Der zwischen 195 und 200° siedende Theil erwies sich bei der Analyse als Acetylendichlordibromür; sein spec. Gewicht war 2,391 bei 19°. Bei der Behandlung desselben mit Zink und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, Filtriren, Waschen mit Wasser, Destilliren mit Wasserdampf und Fractioniren nach dem Trocknen wurde als Hauptproduct (drei Viertel des Ganzen) eine bei 80 bis 83° übergehende Substanz erhalten, deren Analyse auf *Acetylenmonochlormonobromür* hindeutete. In geringer Menge entstand *Acetylendichlorür*. Das Acetylenmonochlormonobromür hat das spec. Gewicht 1,7467 bei 20° und 1,7787 bei 0°. Es polymerisirt sich nicht beim Stehen. Derselbe schreibt diesem eine symmetrische Constitution zu: CHBr–CHCl; von den für das Acetylendichlordibromür möglichen Formeln CHBrCl–CHBrCl und $CHBr_2$–$CHCl_2$ hält Er dagegen die letztere für die richtigere. Derselbe beobachtete nämlich bei der Einwirkung von Zink und Alkohol auf *Chlorbromäthane* einen Austritt von Brom allein nur dann, wenn dieses an beide Kohlenstoffatome gebunden war, während dagegen sowohl Brom als auch Chlor austraten, wenn das Brom nur an das eine Kohlenstoffatom fixirt war. Da nun Acetylendichlordibromür bei jener Reaction nicht Acetylendichlorür, sondern Acetylenchlorbromür lieferte, so muſs ihm hiernach die Constitution $CHBr_2$–$CHCl_2$ zugeschrieben werden. Durch sechsstündiges Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kalium im Wasserbade liefert der Körper *Dichlor-*

(1) Ann. Chem. 216, 256.

monobromäthylen, C_2HBrCl_2, vom Siedepunkte 110 bis 115°. Brom erzeugt mit Acetylendichlorür ein ganz anderes Acetylendichlordibromür als das oben besprochene; dasselbe hat nach Sabanejeff's Ansicht die symmetrische Structur CHClBr-CHClBr. Bei der Behandlung mit Zink und Alkohol liefert dieser Körper *Acetylendichlorür*. Letzteres konnte durch Einleiten von *Acetylengas* in Antimonpentachlorid (1) und Zerlegen des Productes mit Salzsäure nicht erhalten werden, sondern dann resultirte ein bei 130 bis 140° siedendes Oel, der Hauptmenge nach aus *Acetylentetrachlorür* bestehend. Das Tetrachlorür konnte durch Behandlung mit Zink und Alkohol nicht in das Dichlorür verwandelt werden, denn bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte keine Reaction und bei längerem Erwärmen entstand nur Acetylen. Um symmetrisches *Acetylendichlordibromür* zu erhalten, liefs Derselbe Brom auf ein bei 50 bis 60° siedendes *Acetylendichlorür* einwirken, das bei der weiter unten zu besprechenden Bildung von Acetylendibromür und Acetylenchlorjodür als Nebenproduct auftritt. Jenes symmetrische Dichlordibromür ist eine bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit, welche bei der Reaction mit Zink und Alkohol Acetylendichlorür zurückliefert. Acetylendichlordibromür kann auch durch Einleiten von Acetylen in eine Chlorbromlösung bereitet werden. Am besten operirt man derart, dafs man zu 31 g Brom 120 g eines Gemisches von gleichen Vol. Wasser und starker unterchloriger Säure fügt, unter starker Abkühlung die Lösung mit Chlor sättigt und dann Acetylen unter Schütteln einleitet. Nach längerer Einwirkung scheidet sich ein bei 179 bis 200° siedendes schweres Oel aus. Zur Darstellung gröfserer Mengen des Dichlordibromürs ist diese Methode indessen aus verschiedenen Gründen nicht geeignet. Am einfachsten leitet man dazu Chlor in Acetylendibromür unter Abkühlen ein, bis die Reaction beendigt ist, wäscht und trocknet das Oel. Es siedet zwischen 160 und 220° und liefert durch fractionirte Destillation

(1) Vgl. Berthelot und Jungfleisch, dieser JB. Halogenverbindungen, aus Compt. rend. **86**, 542.

bedeutende Mengen Acetylendichlordibromür. — *Acetylenchlorjodür* entsteht beim Einleiten von Acetylen in wässerige Lösungen von Chlorjod. Am besten übergiefst man gepulvertes Jod mit sechs Theilen Wasser, leitet unter Abkühlung Chlor bis zur vollständigen Auflösung des Jods ein, digerirt noch mit etwas Jod und giefst vom ungelöst gebliebenen Theil desselben ab. Die erhaltene Lösung absorbirte Acetylen nur sehr langsam, wobei als Hauptproduct ein schweres Oel entstand, welches mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Das Destillat enthielt einen bei 52 bis 57° und in überwiegender Menge einen bei 114 bis 116° siedenden Körper, wovon der erstere Acetylendichlorür, der andere *Acetylenmonochlormonojodür*, C_2H_2ClJ, war. Der mit Wasserdämpfen nicht ohne Zersetzung flüchtige Theil der Reactionsmasse schien zu Folge der Analyse ein Gemenge von *Acetylentetrachlorür*, $C_2H_2Cl_4$, mit *Acetylentrichlorjodür*, $C_2H_2Cl_3J$, und vielleicht auch *Acetylendichlordijodür*, $C_2H_2Cl_2J_2$, zu sein. Concentrirtere Lösungen von Chlorjod absorbiren das Acetylen stärker, aber es resultiren dann vorwiegend die zuletzt erwähnten Körper. Acetylenmonochlormonojodür, CHCl–CHJ, ist eine bewegliche Flüssigkeit, die sich im zerstreuten Lichte kaum zersetzt, bei 114 bis 116° siedet und die spec. Gewichte 2,1175 bei 19,5° sowie 2,1540 bei 0° hat. Durch alkoholische Kalilösung wird die Verbindung in der Kälte nur wenig angegriffen, in der Wärme entwickelt sie damit ein unangenehm riechendes Gas, wohl *Chloracetylen*, C_2HCl. Zink führt das Acetylenchlorjodür in alkoholischer Lösung in Acetylen über. Alkoholische Lösungen von Acetylenchlorjodür und salpeters. Silber liefern in der Hitze nach einiger Zeit Nadeln einer Doppelverbindung beider Körper. — *Acetylenmonobrommonojodür* entsteht in ganz analoger Weise wie das Monochlormonojodür. Das erhaltene Reactionsproduct stellte ein schweres Oel vor, welches bei 100° zu sieden begann und sich unter Zersetzung dabei dunkel färbte. Durch wiederholte Fractionirung wurde eine bei 105 bis 110° und eine bei 140 bis 145° (letztere unter partieller Zersetzung) siedende Verbindung erhalten; jene hatte laut Analyse die Formel $C_2H_2Br_2$, diese C_2H_2BrJ. Das Acety-

lenmonobrommonojodür war in vorwiegender, das Acetylendibromür nur in geringer Menge entstanden. — *Acetylendibromür* wird bei mehrtägigem Erhitzen mit 40 bis 50 Vol. Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° nicht verändert. Bei höherer Temperatur wird ein dunkles Pulver abgeschieden, während die Hauptmenge der Substanz auch bei 20 stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° unzersetzt bleibt. Bei noch höherer Temperatur explodiren die Röhren. Es entsteht bei dieser Einwirkung Bromwasserstoff und Bromacetylen, C_2HBr. *Acetylenchlorjodür* löste sich bei sechstägigem Erhitzen mit 50 Vol. Wasser auf 140 bis 160° völlig auf. Es entstand dabei wenig eines chlorhaltigen Gases, das ganze Jod des Chlorjodürs ging in Jodwasserstoff über. Aus der neutralisirten Flüssigkeit wurde durch Destillation ein schweres, farbloses, in überschüssigem Wasser lösliches, jodfreies Oel erhalten, welches bei 70 bis 80° siedete und 43,68 Proc. Chlor enthielt. Derselbe hält dieses Oel für *gechlortes Aethylenoxyd*, C_2H_3ClO, welches bei 89 bis 92° siedet. Es ist eine anfangs süfs, dann bitter, caramelartig schmeckende, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. —Als *Acetylendibromür* (25 g) mit kohlens. Kalium (19 g) und Wasser (140 ccm) auf dem Sandbade am Rückflufskühler erwärmt wurde, entwich *Monobromacetylen*, C_2HBr, dessen Entzündung durch Hindurchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes durch den Apparat verhindert wurde. Es bildete das Hauptproduct. Nach 20 stündigem Kochen war alles Dibromür zersetzt und die gelbe Flüssigkeit enthielt jetzt etwas mehr als die Hälfte des Bromgehaltes des Dibromürs in Form von Bromkalium. Dieselbe wurde bis zur Krystallisation des Bromkaliums verdampft, dann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen. Aus der Lösung wurden der Alkohol und der Aether vorsichtig verjagt, wodurch eine dickliche Flüssigkeit von ätzendem Geschmack und Geruch sich erhalten liefs, die wegen ihrer zu geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Halb so concentrirte Lösungen von kohlens. Kalium als die oben erwähnte lösten das Acetylendibromür sehr langsam, sehr concentrirte aber noch langsamer. — Acetylendibromür

reagirt mit essigs. Kalium in alkoholischer Lösung beim Erhitzen im Wasserbade am Rückflufskühler oder in geschlossenem Gefäfse unter Druck nur wenig. Zur völligen Umsetzung ist sechsstündiges Erhitzen, unter Anwendung von überschüssigem essigs. Kalium, in zugeschmolzenen Röhren auf 170 bis 190° erforderlich, doch tritt alsdann Verharzung ein, so dafs die weitere Verarbeitung der Reactionsmasse unmöglich wird. Wird dagegen 1 Mol. Acetylendibromür mit 2 Mol. essigs. Kalium ohne Alkoholzusatz in geschlossenem Rohre zwei Tage lang auf 150 bis 170° erhitzt, die Reactionsmasse mit Aether extrahirt und der Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt destillirt, so geht zunächst Essigsäureäthyläther, dann eine bedeutende Menge Essigsäure neben Acetylendibromür über. Bei 130° begann starke Zersetzung, verbunden mit lebhafter Gasentwicklung, nach deren Beendigung nur eine sehr geringe Menge langer Nadeln übrig geblieben war. Wurde während des Verlaufes dieser Zersetzung weiter erhitzt, so trat jedesmal Explosion ein. Der Verdunstungsrückstand des Aethers enthielt etwa die Hälfte des Broms des Acetylendibromürs als Bromkalium, den Rest in Form von *Acetylenmonobromacetin*. Letzteres, $C_2H_2Br(O_2C_2H_3)$, liefs sich in der Weise reinigen, dafs es mit stets erneuten Mengen absoluten Alkohols so lange destillirt wurde, bis kein Acetylendibromür mehr entwich, bis also das Destillat mit Wasser nicht mehr trübe wurde. Der Rückstand gab nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure und Kali meistens eine geringe Menge flacher Krystalle, manchmal auch nur eine helle harzige Masse. Der flüssig gebliebene Theil war schwach gelb gefärbt, roch schwach essigätherähnlich, erstarrte etwas oberhalb 0° krystallinisch und explodirte häufig bei raschem Erhitzen. Brom bewirkte bei directer Einwirkung auf das Bromacetin so heftige Reaction, dafs völlige Zersetzung desselben eintritt; war dagegen letzteres im mehrfachen Volum Aether gelöst, so entstand eine nur unter Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche bei etwa 0° erstarrte und 64,87 Proc. Brom enthielt, während die Formel $C_4H_4Br_2O_2$ 65,57 Proc. Brom verlangt. — Beim Erwärmen eines mit Eisessig befeuch-

teten Gemisches von 1 Mol. *Acetylendibromür* und 2 Mol. essigs. Silber im Wasserbade am Rückflufskühler tritt anfangs keine Reaction ein, bei mehrtägigem Erhitzen wird das Dibromür jedoch fast vollständig zersetzt. Aether nimmt aus der Masse jetzt nur Essigsäure und sehr wenig Dibromür auf. Es entsteht bei der Reaction eine *Doppelverbindung* von essigs. Silber mit Acetylendibromür, wohl $C_2H_2Br_2 . 2 AgC_2H_3O_2$, die bei langem Kochen mit Wasser in ihre Componenten zerfällt und mit Salzsäure reichlich Acetylen entwickelt. Bei etwa 300° zersetzt sich der Körper unter Austreten von Essigsäure und brenzlich riechenden Substanzen. Eine ähnliche Verbindung liefert das Acetylendibromür mit salpeters. Silber. Auch das *Acetylenmonochlormonojodür* und das *Acetylendijodür* verbinden sich mit jenen Silbersalzen. Namentlich vereinigt sich das Dijodür sehr leicht mit salpeters. Silber zu $C_2H_2J_2 . 4 AgNO_3$, wenn es in alkoholischer Lösung mit 4 Mol. des Silbersalzes gekocht wird. Beim Erkalten krystallisiren bald lange Nadeln aus, welche selbst starke Salpetersäure bei 150 bis 200° nur sehr wenig angreift. Wasser zersetzt die Verbindung in der Siedehitze in einiger Zeit, wobei alles Dijodür sich verflüchtigt. Die Doppelverbindung zersetzt sich beim Aufbewahren bisweilen spontan unter Auftreten von salpetriger Säure. Mit Salzsäure erwärmt liefert sie Acetylen, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf etwas über 100° zersetzt sie sich vollständig unter Bildung einer Doppelverbindung von Jodsilber mit salpeters. Silber, welche unter 100° schmilzt. Beim Erwärmen von 5 Thln. (1 Mol.) Acetylendibromür mit 4 Thln. (2 Mol.) Cyankalium und 28 Thln. Alkohol im Wasserbade am Rückflufskühler wird das Dibromür unter Entbindung von Bromacetylen langsam zersetzt. Wenn 25 Stunden lang im geschlossenen Gefäfse im Wasserbade erhitzt wurde, so zeigte die erkaltete Reactionsmasse intensiven Ammoniakgeruch. Nach dem Filtriren der dunklen Flüssigkeit wurde sie mit Kali so lange erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen war, sodann der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des letzteren

hinterbleibende geringe Menge langer oder auch warziger, in Wasser leicht löslicher, luftbeständiger Krystalle von saurer Reaction zur Reinigung in das Silbersalz verwandelt. Die *Säure* schmilst nach dem Trocknen bei 100° bei 155 bis 168° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Laut Analyse hat sie die Formel $C_4H_6O_5$ und ihr Silbersalz die Formel $C_4H_4Ag_2O_5$. Eine nähere Untersuchung der Säure mufste wegen Materialmangels unterbleiben. Beim Kochen mit einer wässerigen Cyankaliumlösung giebt das Acetylendibromür selbstentzündliches Bromacetylen. Mit einer Lösung von Phenolkalium in Alkohol reagirt das Acetylendibromür in der Kälte fast nicht; in der Wärme entsteht Bromkalium und Bromacetylen, sowie eine nach Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende aromatisch riechende, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit, deren Hauptbestandtheil *Acetylenmonobromphenylin* ist. Zur Darstellung dieses Körpers löst man am besten durch Alkohol gereinigtes Kali in 2 Thln. absolutem Alkohol, setzt die entsprechende Menge Phenol zu, kühlt und läfst allmählich das Acetylendibromür zufliefsen. Auf 1 Mol. des letzteren sind 2 Mol. Phenolkalium erforderlich. Man erwärmt im Wasserbade am Rückflufskühler anfangs sehr vorsichtig, nicht ganz bis zum Sieden des Alkohols, so dafs das entwickelte Bromacetylen sich nicht entzündet, da bei raschem Erhitzen Explosion eintritt. Nach 6 bis 12 Stunden hört die langsame Entwicklung des Bromacetylens, wozu ein Drittel des angewandten Dibromürs verbraucht wird, auf; man kocht nun einige Stunden, filtrirt vom ausgeschiedenen Bromkalium ab, wäscht mit etwas absolutem Alkohol nach, verjagt den Alkohol aus der alkoholischen Lösung und destillirt den Rückstand zur Befreiung von dem, zu ein Drittel der angewandten Menge, unzersetzt gebliebenen Acetylendibromür so lange mit erneuten Mengen absoluten Alkohols, bis das Destillat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Die rückständige Flüssigkeit wird mit Kalilauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Von dem wirklich in Wirkung getretenen Acetylendibromür werden 40 bis 45 Proc. der theoretischen Menge an Acetylenmonobromphenylin erhalten. Dieses

beginnt bei 220° zu sieden, das Thermometer steigt schnell auf 240° und der Körper beginnt sich stürmisch, bisweilen unter Explosion zu zersetzen, wobei Bromwasserstoff und eine stark riechende Substanz entweichen, während ein dunkles Harz oder eine poröse Kohle hinterbleibt. Die Erscheinungen sind dieselben bei der Destillation im luftverdünnten Raume. Die Analysen der Verbindung stimmten nicht gut zur Formel des Acetylenmonobromphenylins, C_8H_7BrO, da der Körper nicht ganz rein erhalten wurde. Derselbe war, in der beschriebenen Weise dargestellt, ein dickes Oel, das in einer Kältemischung flüssig blieb. Es roch angenehm aromatisch, ähnlich dem Geranium. Brom erzeugte damit unter lebhafter Entbindung von Bromwasserstoff ein schwarzes Harz, auch wenn in ätherischer Lösung unter Abkühlung gearbeitet wurde.

M. G. Kutscherow (1) untersuchte die Einwirkung von *Kohlenwasserstoffen* der *Acetylenreihe* auf *Quecksilberoxydsalze*. Beim Schütteln wässeriger Lösungen von Quecksilbersalzen mit *Allylen* wurden weifse, mitunter krystallinische Niederschläge erhalten von der allgemeinen Formel $mHgX_2nHgOp(C_3H_4HgO)$. Die Coëfficienten m, n und p sind für verschiedene Salze des Quecksilberoxyds verschieden; so ist für Quecksilberchlorid m = 3, n = 1, p = 2, für essigs. Quecksilberoxyd m = n = 1, p = 2, für schwefels. Quecksilberoxyd m = 1, n = 2, p = 3. Das Entstehen der Niederschläge erfolgt mit verschiedenen Quecksilberoxydsalzen mit verschiedener Leichtigkeit. Quecksilberjodid giebt die Reaction nicht, Quecksilberbromid langsamer und weniger stark als die oben genannten Salze. Die Fällungen lösen sich nicht in Wasser, aber in Salzsäure, Essigsäure u. s. w., wobei Aceton auftritt. Sie explodiren nicht beim Erhitzen oder durch Schlag. Derselbe fafst diese Körper als Verbindungen von basischen *Quecksilbersalzen* mit *Aceton* auf, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Quecksilber ersetzt sind. *Quecksilberoxyd* bildet mit Allylen eine Verbindung, die mit Säuren gleichfalls Aceton abspaltet.

(1) Chem. Centr. 1883, 23 (Ausz.).

Quecksilberjodid fällt aus jodwasserstoffs. Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydrat einen krystallinischen Niederschlag, der bei der Auflösung in Säuren Aceton abscheidet. Kutscherow hält denselben für ein Analogon der Verbindungen des Allylens mit Silber und Kupferoxydul. Bei der Hydration der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Quecksilbersalzen erfolgt nach Desselben Ansicht zunächst die Bildung einer Verbindung von basischem Quecksilbersalz mit der Gruppe $C_nH_{2n-2}HgO$, welche später durch die in der ersten Phase der Reaction frei gewordene Säure zerlegt wird, indem sich das ursprüngliche neutrale Quecksilbersalz wieder bildet und die Gruppe $C_nH_{2n-2}HgO$ unter Ersetzung von 1 At. Quecksilber durch 2 At. Wasserstoff *Keton* und neutrales Quecksilbersalz liefert. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf *Kohlenwasserstoffe* der *Aethylenreihe* und *Allylalkohol* wurden zum Theil positive Resultate erhalten, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

G. Gustavson (1) stellte die Bedingungen der Umwandlung des *primären Propyls* in das *secundäre* unter der Einwirkung von *Bromaluminium* fest. Bei einer 4 procentigen Lösung von Bromaluminium in *primärem Propylbromür* ist bei Zimmertemperatur innerhalb eines Tages die Umwandlung vollständig, bei einer 10 procentigen Lösung in der Siedehitze schon in fünf Minuten. Bei einer 1 procentigen Lösung geht die Umwandlung innerhalb eines Tages bei Zimmertemperatur nur theilweise vor sich. Temperatur und Mengenverhältniſs der Verbindungen sind also von Bedeutung. Nebenher geht noch eine Reaction des Bromaluminiums mit dem Propylbromür vor sich, wobei Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe entstehen. Eine 12 procentige Lösung von Bromaluminium in Propylbromür liefert neben secundärem Bromür eine Verbindung von Bromaluminium mit ungesättigtem Kohlenwasserstoff, welche ihrerseits wieder, wie das unverbundene Bromaluminium selbst, im Stande ist, auch nach Entfernung des beigemengten freien

(1) Ber. 1883, 958 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 25 (Corresp.).

Bromaluminiums durch Waschen mit Petroleumäther, primäres Propylbromür in das secundäre überzuführen. Hierbei entstehen gleichzeitig Bromwasserstoff und weit über 100° siedende Kohlenwasserstoffe. Ebenso wirkt die Verbindung $AlBr_3 . C_4H_8$ auf primäres Propylbromür. Verbindungen von *aromatischen Kohlenwasserstoffen* mit Bromaluminium vermochten die Umwandlung des primären Propylbromürs in secundäres nicht zu bewirken. Es wurden beispielsweise 80 g primäres Propylbromür einer Lösung von 20 g Bromaluminium in 70 g Toluol allmählich zugefügt. Das nach dreistündiger Einwirkung durch Eingießsen der Reactionsmasse in Wasser erhaltene, obenauf schwimmende Oel enthielt primäres Propylbromür. Auch bei eintägigem Stehenlassen von primärem Propylbromür mit der reinen Verbindung des Toluols mit Bromaluminium $AlBr_3 . 3 C_7H_8$, sowie mit der Verbindung $AlBr_3 . 3 C_6H_6$ des Benzols mit demselben Salze wird unverändertes primäres Propylbromür wiedergewonnen, nicht aber bildete sich secundäres.

Durch Chloriren von *Isobutylen* erhielt M. Scheschukow (1) mehr als drei Viertel der gesammten Masse an zwischen 56 und 85° siedenden Producten, welche zwei isomere *Isobutylenchloride*, C_4H_7Cl, enthielten. Das eine davon ist *Isocrotylchlorid*, $(CH_3)_2CCHCl$, es geht beim Erwärmen mit Wasser leicht in *Isobutyraldehyd*, mit Natriumäthylat in *Aethylisocrotyläther*, $(CH_3)_2CCH(C_2H_5)$, über. Das andere Chlorid ist in Wasser unlöslich. Es liefert mit schwacher Lösung von kohlens. Kalium behandelt einen ungesättigten Alkohol, verbindet sich mit Brom, giebt ein krystallinisches Alkoholat und einen ungesättigten Aether vom Siedepunkt 119 bis 121°. Als wahrscheinliche Structur dieses zweiten Chlorids wird $CH_2C(CH_3, CH_2Cl)$ angegeben.

E. Puchot (2) veröffentlichte Untersuchungen über die Darstellung und über Derivate des *Butylens*. Bei der Gewin-

(1) Ber. 1883, 1869 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 185 (Corresp.). An letzterer Stelle steht Chéchoukoff. — (2) Ann. chim. phys. [5] 28, 508.

nung des Butylens aus *Gährungs-Butylalkohol* setzt man der concentrirten Schwefelsäure zweckmäfsig schwefels. Kalium oder Calcium oder noch besser beide Salze zu. Am besten wirkte folgende Mischung : 100 g Butylalkohol, 100 g Schwefelsäure, 160 g Gyps, 40 g schwefels. Kalium. Man läfst die Einwirkung anfangs in ganz mäfsiger Wärme vor sich gehen. Butylen löst sich in etwa 10 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur bei normalem Luftdruck. 94procentiger Alkohol löst bei 10° und einem Druck von 768 mm 36 Vol. Butylen. Eisessig löst bei gewöhnlicher Temperatur 15 Proc. seines Gewichtes an Butylen, d. i. 62 Vol. Butylen; beim Verdünnen mit Wasser läfst er es wieder entweichen. Die Dichte des Butylens wurde zu 2,04 und 2,01 bei 12° und 29,8° und 733 resp. 754 mm Barometerstand gefunden, während sich 2,55 berechnet. Bei 18 bis 20° unter Null verdichtet sich das Butylen fast vollständig, bei —4° siedet es. Seine Dichte im flüssigen Zustand beträgt bei —13,5° 0,635, bei —14,2° 0,639. Bei der obigen Butylendarstellung destillirte eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit über, welche durch Destillation in einen unter und einen über 140° siedenden Theil geschieden wurde. Ersterer lieferte neben Butylalkohol bei häufig wiederholter Rectification ein nahe bei 98° und ein bei 103° übergehendes Product, deren Dampfdichte (3,28 bis 3,37) sowohl, wie ihre Zusammensetzung unter einander gleich waren und auf *Butyläther*, $C_8H_{18}O$, hindeuteten. Die über 140° siedende Fraction ging nach wiederholter Rectificirung gröfstentheils bei 180° über, es war unreines *Tributylen*. Wenn man bei der Darstellung des *Butylchlorids* mit Fünffach-Chlorphosphor den sauren Rückstand weiter erhitzt, so tritt plötzlich freiwillige Zersetzung ein, wobei Gase und eine Flüssigkeit entstehen, welche letztere die obigen bei 98 und 180° siedenden Producte enthält. Diese beiden Körper können auch durch Reaction von Butylalkohol mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen werden. — Derselbe löste ferner Butylen in starker Schwefelsäure auf, wobei wegen der beträchtlichen Wärmeentbindung von aufsen mit Wasser gekühlt wurde. Es sammelte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine farblose

flüssige Substanz an, von complicirter Zusammensetzung und grofser Zersetzlichkeit. Durch zahlreiche fractionirte Destillationen wurde eine Anzahl Producte von Siedepunkten von 100 bis über 300° erhalten. Ein Versuch, durch Anwendung einer nur 50procentigen Schwefelsäure zu einer geringeren Anzahl von Derivaten zu gelangen, hatte keinen Erfolg, weil dann keine Einwirkung erfolgte. Schwefelsäuredihydrat, $H_2SO_4 . H_2O$ (bei 7,5° krystallisirbar), nahm das Butylen auf. Die resultirende leichte Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillalion zunächst ein brennbares Gas, dann begann sie bei 120 bis 130° zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 175° und dann langsamer bis auf 290°. Bei wiederholter Destillation wurden mehrere zwischen 115 und 255° siedende Producte erhalten, welche sämmtlich Polymere des Butylens waren. Unter ihnen befand sich ein Körper, den Derselbe für einen *Kohlenwasserstoff* C_8H_{16} hält, ferner die bei der obigen Darstellung des Butylens aus Butylalkohol und Schwefelsäure als Nebenproduct erhaltene Substanz vom Siedepunkt 180°, die für Tributylen angesehen wurde. — *Brom* wird von Butylen absorbirt und verbindet sich mit ihm. Wegen der dabei erfolgenden Temperatursteigerung kühlt man zweckmäfsig durch kaltes Wasser von aufsen. Durch Rectification des gewaschenen Productes wurde ein bei 153° siedender flüssiger Körper erhalten, der durch Hitze, namentlich in unreinem Zustande, etwas verändert zu werden schien. Die über 200° siedenden Antheile der Reactionsmasse zersetzten sich bei der Destillation, sie siedeten nach wiederholter Rectificirung bei 230°. Die bei 153° siedende Fraction schien nach dem Bromgehalt der Formel $C_4H_8Br_2$ zu genügen. — Als Butylen in concentrirte Jodwasserstoffsäure geleitet und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Waschen wiederholt rectificirt wurde, wobei etwas Zersetzung eintrat, resultirte bei 100 bis 102° siedendes *Butylenjodhydrat*. Bei allmählichem Zutropfenlassen des letzteren (25 g) auf trockenes essigs. Silber (25 g) erfolgte Reaction unter mäfsiger Gasentwicklung. Der Rest des in Freiheit gesetzten Butylens entwich beim Eintauchen des Gefäfses in siedendes Wasser. Beim Einwirken von essigs. Silber

auf Butylenjodhydrat in zugeschmolzenen Röhren bei 50 und bei 100° und späterem Erwärmen der geöffneten Röhren auf 90° entwich die Hälfte des im Jodhydrat enthaltenen Butylens. Bei stärkerem Erhitzen entwich später kein Gas mehr. Eine Reaction von Eisessig mit Butylen beim Erhitzen in äquivalenten Mengen während 30 Stunden auf 100° erfolgte fast nicht. Es entstand dabei in geringer Menge eine gegen 98° übergehende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der des Butylalkohols entsprach. — Läfst man Butylen durch stark abgekühlte, bei niedriger Temperatur gesättigte wässerige Salzsäure streichen, so entsteht eine bei 54 bis 56° siedende Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 0,8658 ist. Es ist *tertiäres Butylenchlorhydrat*. Dasselbe Product entsteht beim Zusammentreffen von Butylen mit überschüssigem Salzsäuregas; unter starker Abkühlung mit grofser Leichtigkeit, bei höherer Temperatur in geringerer Menge. Das aus Gährungsbutylalkohol durch den Jodhydratäther gewonnene Butylen liefert dasselbe Chlor- und Jodhydrat wie das mit Schwefelsäure gewonnene. — Butylen gab mit Chlor im zerstreuten Lichte ein flüssiges öliges Product von gröfserer Dichte als Wasser. Bei 126 bis 129° siedete die gröfsere Menge desselben, 129° schien ihr richtiger Siedepunkt zu sein. Nach Analyse und Darstellung war das Product *Butylendichlorid*, $C_4H_8Cl_2$. Eine zwischen 163 und 170° siedende Fraction schien *Trichlorbutan*, $C_4H_7Cl_3$, zu sein. Alkoholisches Kali wandelte das Butylendichlorid schon in gelinder Wärme in C_4H_7Cl um. Das Rohproduct siedete im getrockneten Zustand von 120 bis 160°. Durch fernere Behandlung mit alkoholischem Kali bei 55 bis 60° wurde abermals Chlor fortgenommen. Das gewaschene flüssige Product enthielt jetzt 32,7 Proc. Chlor. Bei weiterer Einwirkung der alkoholischen Kalilauge in der Hitze konnte ein Kohlenwasserstoff C_4H_6 nicht gewonnen werden. Es resultirte neben einem bei 60° übergehenden Producte ein bei 150° siedender, auf Wasser schwimmender Körper. Ersteres enthielt 51,89 Proc. Kohlenstoff, 9,29 Proc. Wasserstoff, 6,5 Proc. Sauerstoff und 32,25 Proc. Chlor, letzterer 52,92 Proc. Kohlenstoff, 8,70 Proc. Wasserstoff, 21,5

Proc. Sauerstoff und 16,9 Proc. Chlor. — Bei mehrstündiger Einwirkung von Chlor, im Sonnenlichte unter Abkühlung, auf die durch Einwirkung von Chlor auf Butylen im zerstreuten Licht und spätere Destillation erhaltenen Producte von verschiedenen Siedetemperaturen, entstand aus unreinem *Butylendichlorid* und unreinem Trichlorbutan fast ausschliefslich eine Flüssigkeit von der Formel $C_4H_4Cl_6$, welche in unreinem Zustande unter Zersetzung von 250 bis über 300° siedete. Wenn diese mit Chlorgas bei höherer Temperatur weiter im Sonnenlicht behandelt wurde, so entstand eine Verbindung $C_4H_2Cl_6$. Bei Behandlung des Körpers $C_4H_4Cl_6$ mit alkoholischer Kalilösung unter Abkühlung entstand zunächst eine Verbindung C_4HCl_3, später C_4Cl_2. Letzteres Chlorür scheint über 200° zu sieden. Das Chlorür $C_4H_2Cl_6$ wird durch alkoholisches Kali in C_4Cl_4 übergeführt.

L. Henry (1) berichtete über einige Derivate des *Hexylens* aus Mannit. *Hexylenmononchlorhydrin,* $C_6H_{12}(OH)Cl$, wird erhalten durch Addition von unterchloriger Säure an Hexylen oder von Salzsäure an Hexylenoxyd. Das nach ersterer Methode erhaltene siedet gegen 170°, seine Dichte ist 1,018 bei 11°. Dafs Domac (2) nach derselben Methode kein Product von diesem Siedepunkte erhielt, schreibt Henry dem Umstand zu, dafs Jener nach Addition der unterchlorigen Säure nicht mit Schwefelwasserstoff behandelt habe, was ganz unerlässig sei. Die Vereinigung der (wässerigen) Salzsäure mit Hexylenoxyd erfolgt energisch. Das auf letzterem Wege gewonnene Hexylenmonochlorhydrin ist eine etwas zähe, farblose, mit einem charakteristischen Geruch behaftete, sehr scharf und zugleich süfslich schmeckende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 11° die Dichte 1,0143 hat und bei 761 mm Barometerstand unzersetzt bei 170 bis 171° siedet. Henry nennt diesen Körper zum Unterschied von dem durch Absorption von unterchloriger Säure

(1) Compt. rend. 97, 260. — (2) JB. f. 1882, 408 f. Dort steht Unterchlorsäure, wie auch in der Originalabhandlung stand. Diefs ist zu berichtigen *(B.)*.

in Hexylen gewonnenen (α-)Derivate *β-Hexylenmonochlorhydrin.* — Das mit Hülfe von wässeriger Bromwasserstoffsäure aus Hexylenoxyd erhaltene *Hexylenmonobromhydrin*, $C_6H_{12}(OH)Br$, ist eine farblose, etwas zähe, scharf riechende und schmeckende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Dichte bei 11° 1,2959 ist, während ihr Siedepunkt unter 769 mm Barometerstand bei 188 bis 190° (unzersetzt) liegt. Derselbe schreibt ihm die Formel CH_3–CHBr–CH(OH)–C_3H_7 und dem in analoger Weise erhaltenen Chlorderivate die entsprechende zu. — Das mit wässeriger Jodwasserstoffsäure aus Hexylenoxyd dargestellte *Hexylenmonojodhydrin*, $C_6H_{12}(OH)J$, bildet eine farblose, am Licht rasch braun werdende, in Wasser unlösliche, nicht destillirbare Flüssigkeit. — *Hexylenacetochlorhydrin*, $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)Cl$, entsteht aus Acetylchlorid und Hexylenmonochlorhydrin in gelinder Wärme. Es ist eine farblose, gegen 188 bis 190° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von der Dichte 1,04 bei 6°. — Bei allmählichem Eintragen von Hexylenmonochlorhydrin in mit Wasser gekühltes Salpeterschwefelsäuregemisch entsteht *Hexylenmonochlornitrin*, $C_6H_{12}(Cl, NO_3)$. Wendet man dagegen Hexylenoxyd an, so resultirt *Hexylendinitrin*, $C_6H_{12}(NO_3)_2$. Beides sind farblose, in Wasser unlösliche und darin zu Boden sinkende Flüssigkeiten von schwachem eigenthümlichen Geruch, die nicht destillirt werden können. — *Hexylendichlorür*, $C_6H_{12}Cl_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Hexylenchlorhydrin aus Hexylen und unterchloriger Säure, doch liefs es sich durch Destillation kaum von dem Chlorhydrin trennen. Es wird ferner erhalten durch Reaction von Phosphorpentachlorid auf Hexylenoxyd. Der Körper stellt eine farblose, am Licht unveränderliche, bitter und süfslich schmeckende Flüssigkeit dar, welche unverändert bei 162 bis 165° (764 mm Barom.) siedet und bei 11° das spec. Gewicht 1,0527 zeigt. Sie verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, Destillation über pulveriges Aetzkali. — *Monochlorhexylen*, $C_6H_{11}Cl$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Dichlorür neben ganz wenig Hexylen. Diefs Monochlorderivat bildet eine farblose, an der Luft unveränderliche, eigenartig unangenehm

riechende, scharf schmeckende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von der Dichte 0,9036 bei 11°, die unter 768 mm Barom. bei 122° siedet. Ihre Dampfdichte beträgt 4,02 (berechnet 4,09). — *Hexylenketon*, $C_6H_{12}O$, wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monochlorhexylen erzeugt. Es ist eine farblose, angenehm riechende, sehr scharf schmeckende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8343 bei 11°, die unter 753 mm Barom. bei 125° siedet und die Dampfdichte 3,45 besitzt. Phosphorpentachlorid greift den Körper nur in der Hitze an.

C. Schorlemmer und T. E. Thorpe (1) untersuchten das *Heptan* aus *Pinus sabiniana*. Durch Behandeln mit Chlor resultirte ein zwischen 143 und 157,5° siedendes Gemisch von *Heptylmonochloriden*. Aus diesen wurde ein bei 156 bis 158° und ein bei 165 bis 170° siedender *Alkohol* gewonnen. Beide gaben bei der Oxydation, wie das normale Heptan aus Steinöl, *Methylpentylketon*, $CH_3COC_5H_{11}$, und *Oenanthylsäure* oder *Heptoylsäure*, $C_6H_{13}CO_2H$. Bei weiterer Oxydation des Ketons durch Erhitzen mit Chromsäurelösung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° entstanden *normale Valeriansäure* oder *Pentoylsäure* und Essigsäure. Beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 100° lieferte das Chloridgemisch Heptylen und ein Gemisch von *Aethylheptyläthern*. Dieses Heptylen verband sich, unterschiedlich von dem aus Steinöl, bei sechs Wochen langem Stehen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in verschlossener Flasche an einem dunklen Ort nur zu ganz geringem Theile zu *Heptylchlorid*. Innerhalb mehrerer Monate nahm dagegen die Menge des Chlorids sehr beträchtlich zu. Bei der Oxydation des Heptylen aus dem Heptan von Pinus sabiniana mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entstanden nur Pentoylsäure und Essigsäure, jenes Heptylen ist demnach *Butylmethyläthylen*, $C_4H_9CH{=}CHCH_3$, und das Heptylchlorid, aus welchem es hervorgegangen war, das secundäre $C_4H_9CH_2CH$ $ClCH_3$. Bei Einwirkung von Chlor auf *normale Paraffine* ent-

(1) Ann. Chem. **217**, 149; Lond. R. Soc. Proc. **24**, 405.

stehen nicht alle theoretisch möglichen Monochloride, sondern neben primärem Chlorid nur ein secundäres, welches die Gruppe $CHClCH_3$ enthält.

Br. Lachowicz (1) erhielt bei der Darstellung des *normalen Octylbromids* durch Reaction von Brom und amorphem Phosphor auf *normalen Octylalkohol* als Nebenproduct *Octylen* vom Siedepunkt 122 bis 123° und vom spec. Gewicht 0,7245 bei 20°. Es scheint identisch zu sein mit dem von Ihm (2) bei der Destillation von rohem *secundärem Octylbromid* und dem von Möslinger (3) bei der Darstellung des *normalen Octyljodids* erhaltenen Octylen.

Derselbe (4) berichtete über einige *Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe* und deren Derivate. Das *Diisoamyl* wurde aus einem *Isoamylalkohol* dargestellt, der aus den nach häufigem Rectificiren bei 130,5 bis 131,2° siedenden Antheilen des käuflichen Amylalkohols bestand und der sich als optisch inactiv erwies. Das mit Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäure getrocknete *Bromid*, $C_5H_{11}Br$, dieses Alkohols siedete bei 120,6° (Thermometer im Dampf, bei 734,4 mm B.) und war optisch inactiv, sein spec. Gewicht betrug 1,2058 bei 22°. Durch Trocknen mit Chlorcalcium oder entwässertem Kupfervitriol wurde nicht ein bei 120,6°, sondern ein bei 118,2 bis 119,2° constant siedendes Product erhalten, welches erst Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf den Siedepunkt 120,6° zu bringen vermochten. Durch Versetzen des bei 120,6° siedenden Bromids mit einem Tropfen Wasser und so viel Amylalkohol, als zur Lösung des Wassertropfens erforderlich ist, erhält man das constant bei 118,2 bis 119,2° siedende Product. Das aus dem *Isoamylbromid* durch Einwirkung von Natrium erhaltene, mehrmals über Natrium destillirte und schliefslich mit Schwefelsäure gereinigte Diisoamyl, $C_{10}H_{22}$, siedete bei 157,1° (158,78° corr.) unter 732,8 mm B., hatte das spec. Gewicht 0,72156 bei 22° und die

(1) Ann. Chem. **220**, 179 (1), 185. — (2) Dieser JB. S. 524. — (3) JB. f. 1876, 353. — (4) Ann. Chem. **220**, 168.

Dampfdichte 71,99 (berechnet 71,0). Es ist eine farblose, mit keinem Geschmack und nur sehr schwachem angenehmem Geruch behaftete, optisch inactive Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform in jedem, in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse 1 : 12 und bei 65° in dem von 1 : 5 löst. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lassen den Körper unverändert. Brom greift denselben im zerstreuten Licht nur langsam an, heftig dagegen im directen Sonnenlicht. In beiden Fällen wurde neben einer schwarzen harzartigen Masse beim Destilliren eine Flüssigkeit erhalten von starkem, nicht unangenehmem Geruch, welche von 156 bis 175° unzersetzt, von da bis 210° unter Zersetzung überging. Durch wiederholte Destillation liefs sich neben unverändertem Diisoamyl eine von 159 bis 165°, eine von 169 bis 175° und eine gröfstentheils von 197 bis 212° übergehende Flüssigkeit erhalten. Reines *Decylbromid* konnte in dieser Weise nicht gewonnen werden. Aus dem Rohproduct wurde durch 14 stündiges Kochen in Alkohollösung mit einer berechneten Menge essigs. Natrium und Abdestilliren mit Wasserdampf eine farblose Flüssigkeit erhalten, die nach dem Trocknen grofsentheils bei 156 bis 180° und 180 bis 210° überging. Erstere Fraction enthielt neben Dekan einen bei 159 bis 164° siedenden *Kohlenwasserstoff*, letztere lieferte kein einheitlich siedendes Product, sondern zersetzte sich bei der Destillation. *Bromdecyl* und *Essigsäuredecyläther* zersetzen sich bei der Destillation unter Bildung je eines bei 162° siedenden Kohlenwasserstoffs und höher siedender Körper. Auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum zersetzt sich das rohe Bromdekyl. Der genaue Siedepunkt des aus Bromdekyl entstehenden Kohlenwasserstoffs ist 161,2 bis 162° (corrigirt 163,7°) bei 744 mm Druck, sein spec. Gewicht 0,7387 bei 20°. Der Körper riecht stark aromatisch, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnifs; in mit 1 Thl. Wasser verdünnter Schwefelsäure löst er sich desgleichen. Er ist nach Analyse und Dampfdichte ein *Dekylen* ($C_{10}H_{20}$). Brom wird von demselben sehr begierig aufgenommen, doch tritt

schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff aus. In ätherischer Lösung erfolgt ebenfalls Absorption des Broms, doch ohne Auftreten von Bromwasserstoff. Das Product lieferte durch 12 stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Fällen mit Wasser und Destilliren nach dem Trocknen über Chlorcalcium ein Gemenge mehrerer von 160 bis über 200° siedender ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die wegen ihrer geringen Menge nicht getrennt werden konnten. — *Normales Decan*, $C_{10}H_{22}$, wurde durch Reaction von Natrium auf eine Mischung von Aethyl- und normalem Octylbromid unter verschiedenen Bedingungen nur in geringer Menge erhalten; am vortheilhaftesten war es, das Aethylbromid im Ueberschufs enthaltende Gemisch mit etwas Benzol zu verdünnen und gelinde zu erwärmen. Es resultirten normales *Dioctyl* und circa 10 Proc. Dekan. Letzteres siedete nach dem Reinigen mit Schwefelsäure und dem Destilliren über Natrium bei 169 bis 170° (742 mm. B.) und zeigte das spec. Gewicht 0,73097 bei 18°. Es besitzt keinen Geruch oder Geschmack, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in beliebiger Menge, in Eisessig fast ebenso wie das Diisoamyl löslich, Schwefelsäure löst es unverändert. Brom greift es erst bei höherer Temperatur merklich an, im directen Sonnenlicht dagegen sehr rasch und bei 55° selbst unter Entzündung. — Das bei der Darstellung des Normaldekans erhaltene normale Dioctyl ($C_{16}H_{34}$) (1) schmolz nach dem Waschen mit Alkohol bei 19 bis 20°. — Es ist Lachowicz ferner gelungen, das *secundäre Octylbromid* in reinem Zustand darzustellen, und zwar entgegen den Angaben von Moschnin (2), welche diefs als unthunlich hinstellen, durch Rectificiren. Das durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf secundären Octylalkohol erhaltene flüssige Rohproduct wurde abdestillirt, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, nochmals destillirt, um möglichst alles als Nebenproduct entstandene *Octylen* zu beseitigen, mit Phosphorsäureanhydrid entwässert und fractionirt. Der von 184 bis 194° siedende Theil gab nach dem Waschen mit Wasser,

(1) Vgl. Zincke, JB. f. 1869, 371, 373. — (2) JB. f. 1853, 505.

Trocknen durch Phosphorsäureanhydrid und weiterem Fractioniren eine bei 187,5 bis 188,5° (uncorrigirt, 741 mm B.) unzersetzt siedende Flüssigkeit von orangeähnlichem Geruch, deren spec. Gewicht bei 22° zu 1,0989 gefunden wurde. Das erwähnte *Octylen* siedete in reinem Zustand bei 122,4° (uncorrigirt, 739 mm Druck) und besafs das spec. Gewicht 0,7222 bei 22°. Lachowicz hält dasselbe für identisch mit dem von Möslinger (1) bei der Darstellung des normalen Octyljodids erhaltenen und dem von Ihm (2) selbst bei der Darstellung des normalen Octylbromids gewonnenen. Auf secundäres Octylbromid wirkt alkoholisches Kali in der Kälte nicht ein, bei mehrstündigem Kochen entsteht das bei 122,4° siedende Octylen. — Ein *Decan* in der für das normale oben beschriebenen Weise aus secundärem Octylbromid, Aethylbromid und Natrium zu erhalten, gelang nicht, dagegen entstanden Butan und ein *Dioctyl*, letzteres vom Siedepunkt 263 bis 265°, dem spec. Gewicht 0,80011 bei 18° und der Dampfdichte 114,3 (berechnet 113).

S. Reformatsky (3) hat den von A. Saytzeff und W. Nikolsky (4) durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf *Allyldipropylcarbinol* erhaltenen *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{18}$ näher untersucht. Behufs seiner Darstellung wurde anfangs Allyldipropylcarbinol bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, die obere ölige Schicht nach dem Waschen getrocknet. In Folge von Polymerisation siedete das Product erst über 200°. Später wurde mit 1 Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt und zwar in der Wärme und im Verhältnifs gleicher Volume. Es wurde 10 Stunden lang auf 110° erhitzt. Die obere ölige Schicht lieferte nach dem Trocknen bei der Destillation vorwiegend eine bis 180° übergehende, ferner eine bei höherer Temperatur siedende Fraction, von jener aus 20 g Carbinol 14 g, von dieser 4 g.

(1) JB. f. 1876, 353. — (2) Dieser JB. S. 521. — (3) J. pr. Chem. [2] 27, 389; Bull. soc. chim. [2] 40, 185 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 380.

Bei einem weiteren Versuche wurde mit einer mit 1 Thl. Wasser verdünnten Schwefelsäure 10 Stunden auf 110° erwärmt. 20 g Alkohol gaben so 16 g des bis 180° siedenden Products; bei 150° resultirte nur 1 g davon. Bei einem vierten Versuch wurde Säure von gleicher Concentration wie beim vorigen bei 130° angewandt. 20 g Allyldipropylcarbinol ergaben dann über 17 g der bis 180° überdestillirenden Substanz. Zur Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff destillirt, wobei die Hauptmenge von 160 bis 170° überging, das Destillat circa 15 Stunden mit Natrium gekocht, die schwarzbraune Flüssigkeit wieder destillirt. Die dabei erhaltene Fraction vom Siedepunkt 157 bis 166° wurde über wenig Phosphorsäureanhydrid destillirt, wobei eine von 159 bis 160° siedende Flüssigkeit resultirte, den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ in noch etwas verunreinigtem Zustand darstellend. Dieselbe wurde zum Gefrieren hingestellt, die vom Erstarrten abgegossene Flüssigkeit, welche bei 155 bis 158° überging, im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Substanz konnte weder durch Chlorcalcium, noch durch Phosphorsäure sowie durch Natrium weiter gereinigt werden. Starke Schwefelsäure bewirkte Polymerisation derselben. Der Körper absorbirt beim Destilliren Sauerstoff, wie besonders constatirt wurde. Als nun der Kohlenwasserstoff mit Natrium in geschlossenem Rohr bei 175° zwei Tage lang erhitzt, sodann in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt wurde, resultirte eine von 157 bis 160° siedende Flüssigkeit: der reine Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$. Seine Dampfdichte auf Luft bezogen war 4,83 (berechnet 4,78). Er ist eine farblose, bei etwa 158° siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch oxydirt. Ihr spec. Gewicht auf Wasser von 0° bezogen ist 0,7870 bei 0°, 0,7740 bei 16° und 0,7705 bei 21°. — Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ verbindet sich mit *Brom* in ätherischer Lösung selbst bei starkem Abkühlen sehr heftig. Nach dem Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stellte das Product eine schwere dicke Flüssigkeit dar, die unter Entweichen von Bromwasserstoff allmählich dunkel wurde. Nach dem stattgefundenen Bromverbrauch zu schließen, hatte die

Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Br_4$. — Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Wärme entwich Kohlensäure. Das Destillat enthielt keine Ameisensäure, dagegen Propionsäure und Buttersäure, sowie etwas Essigsäure. Dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ schreibt Reformatsky die Constitutionsformel $CH_2=CH-CH_2-C\equiv[-CH_2-CH_2-CH_3, =CH-CH_2-CH_3]$ zu. — Besondere Untersuchungen von S. Reformatsky und J. Kanonnikoff stellten für den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ die optischen Constanten fest. Hinsichtlich dieser Bestimmungen sei auf das Original verwiesen. Die gewonnenen Resultate stimmten nicht zu der Brühl'schen (1) Regel, daſs die Gröſse des Molekularbrechungsvermögens für jede doppelte Bindung etwa um zwei Einheiten wachse, im Vergleich mit der berechneten.

W. Nikolsky und A. Saytzeff (2) untersuchten den früher (3) durch etwa siebentägiges Erwärmen gleicher Volume *Allyldimethylcarbinol* und verdünnter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur von Ihnen neben C_6H_{10} erhaltenen *Kohlenwasserstoff* $C_{12}H_{20}$ näher. Um die günstigsten Bedingungen zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs festzustellen, wurden Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Schwefelsäure von 64° Beaumé reagirt mit dem Carbinol selbst bei Abkühlung sehr heftig; dieses löst sich anfangs auf und bald scheidet sich ein gröſstentheils über 200° siedendes Oel ab, so daſs wohl vorwiegend complicirtere Polymere von C_6H_{10} entstanden waren. Verdünnt man die Schwefelsäure nach und nach mit Wasser, so entsteht in gröſserer Menge der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ und in viel geringerer Menge das höher siedende Product. Bei Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure tritt als Hauptproduct der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} auf. Ohne Erwärmung wirkt nur concentrirte Schwefelsäure ein. Die Ausbeute an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen wird sehr durch den Temperaturgrad beeinfluſst. So liefert die bei der früheren (2) Unter-

(1) JB. f. 1881, 1108 ff. — (2) J. pr. Chem. [2] **37**, 380; Bull. soc. chim. [2] **40**, 184 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 380.

suchung angewandte verdünnte Säure bei kurzem Erwärmen auf 100° hauptsächlich die Verbindung C_6H_{10}, bei 120 bis 150° den Körper $C_{12}H_{20}$. Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ wurde 1 Vol. Allyldimethylcarbinol mit 2 Vol. verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. Wasser) in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erhitzt und zwar drei Tage lang. Die erhaltene ölige Flüssigkeit wurde mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Von 100 bis 180° ging nur wenig über, von 180 bis 220° die Hauptmenge. Durch Rectificiren der letzteren wurde als Hauptproduct eine von 194 bis 199° siedende Flüssigkeit erhalten, welche neben dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ noch eine sauerstoffhaltige Verbindung enthielt. Zur Entfernung der letzteren wurde das Product mit einer geringen Menge Phosphorsäureanhydrid (gröfsere Mengen würden auf den Kohlenwasserstoff polymerisirend einwirken) geschüttelt, sodann von diesem abgegossen und fractionirt. Es wurde derart ein von 196 bis 198° (757,7 mm B., Thermometer ganz im Dampf) siedendes Product erhalten und zwar 20 Proc. der berechneten Menge. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ ist eine farblose, bei starker Abkühlung nicht erstarrende, etwas nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Seine Dampfdichte ist auf Luft bezogen 5,55 (berechnet 5,67), auf Wasserstoff bezogen 80,25 (berechnet 82,0). Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sein spec. Gewicht ist bei 0° 0,8530, bei 21° auf Wasser von 0° bezogen 0,8385; der Ausdehnungscoëfficient für 1° ist zwischen 0 und 21° 0,00082. Bei der Einwirkung von Brom auf diesen Kohlenwasserstoff (im Verhältnifs von 6 Atomen zu 1 Mol.), die sehr energisch in ätherischer Lösung vor sich geht, resultirt eine röthliche Flüssigkeit, welche, auch wenn sie im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk gestanden hatte, beim Verdunsten des Aethers eine braune Färbung annahm und stark Bromwasserstoff entwickelte. — Die durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs unter Abkühlung erhaltene Flüssigkeit entwickelte beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk sehr viel Salzsäure. Dieselben

liefsen nun in zugeschmolzenem Rohr bei 100° rauchende *Salzsäure* zwei Tage lang auf den Kohlenwasserstoff einwirken, wuschen mit schwacher Sodalösung und Wasser aus und liefsen das filtrirte Product lange Zeit über Schwefelsäure und Kalk stehen. Es hatte dann annähernd die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}$. HCl. — Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ mit Kaliumdichromat in 8- bis 10 procentiger Lösung und Schwefelsäure, wobei auf 1 Mol. $C_{12}H_{20}$ 10 At. disponiblen Sauerstoffs gerechnet wurden, verläuft selbst in der Wärme sehr langsam. Bei concentrirten Lösungen geht die Reaction schon in der Kälte beinahe vollständig zu Ende. In beiden Fällen entstehen dieselben Producte. Es wurde daher das Kaliumdichromat in einer Lösung in 2 Thln. Wasser angewandt, dazu die Schwefelsäure gegossen, das Gemisch mit Eis gekühlt, sodann der Kohlenwasserstoff eingetragen, das Ganze während der ersten 24 Stunden unter Abkühlen, später bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt in schwacher Wärme stehen lassen. Bei der Reaction entwickelt sich zunächst Kohlensäure und das Gemisch färbt sich braun, zuletzt hört die Gasentwicklung auf und das Ganze wird grün. Die Dauer der Reaction beläuft sich auf etwa 5 bis 7 Tage. Um die flüchtigen Oxydationsproducte zu erhalten, wurde die Reactionsflüssigkeit nach starker Verdünnung durch Wasser mit Wasserdämpfen einigemale abdestillirt. Im Destillat fanden sich Essigsäure und Propionsäure, ferner etwas Aceton vor. Die rückständige Lösung enthielt als Hauptproduct der Oxydation eine in Aether lösliche *Säure*, welche durch Filtriren der Lösung, Ausfällen der Chromoxydverbindungen durch Ammoniak in der Wärme, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Ueberführung in Bleisalz, Zerlegen des letzteren durch Schwefelwasserstoff, Verdampfen der erhaltenen wässerigen Lösung der Säure und Trocknen des Rückstands über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum gereinigt wurde. Dieselbe stellt, in der beschriebenen Weise bereitet, eine syrupartige farblose Flüssigkeit vor, die auch bei langem Stehen im Exsiccator und beim Abkühlen nicht krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst

Ihre *Salze* mit *Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer, Blei* und *Silber* sind in Wasser leicht löslich. Sie krystallisiren schwierig aus Wasser und die in Alkohol löslichen auch aus diesem schwierig, so daſs sie nicht rein erhalten werden konnte und daher auch die Formel der in Frage stehenden Säure nicht scharf entschieden wurde. Die Analysen stimmten am besten zu den Formeln $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_6$.

F. Krafft (1) bespricht die Darstellung einiger *höherer Olefine* (2). — Um das *Dodecylen* zu erhalten, wurden gleiche Moleküle Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, sodann wurde das entstandene Phosphoroxychlorid im luftverdünnten Raume, zuletzt bei 15 mm Druck und 150° abdestillirt und der Rückstand, welcher genau so viel wog wie das zu erwartende *Palmitylchlorid*, $C_{16}H_{31}OCl$, hätte wiegen sollen, mit etwas weniger als 1 Mol. normalen primären *Dodecylalkohols* vom Schmelzpunkt 24° zunächst in der Kälte, dann im Oelbad, zuletzt kurze Zeit bei 160 bis 180° behandelt. Der so zunächst erhaltene *Palmitinsäure-Dodecyläther*, $C_{16}H_{31}O_2(C_{12}H_{25})$, stellt eine groſskrystallinische Masse vor, die aus Alkohol oder Aether in groſsen Blättern vom Schmelzpunkt 41° krystallisirt. Der Aether läſst sich, wie seine unten genannten Homologen, unter sehr stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren, bei gewöhnlichem Luftdruck, besser noch bei einer Pression von nur circa 600 mm wird er dagegen in *Dodecylen* und Palmitinsäure gespalten und zwar schon bei einer einzigen Destillation fast vollständig. Das Dodecylen, $C_{12}H_{24}$, siedet unter 15 mm Druck bei 96°. Dasselbe besitzt mit Wasser von 4° verglichen das spec. Gewicht $\vartheta_0 = 0{,}7732$, $\vartheta_{15} = 0{,}7620$, $\vartheta_{30} = 0{,}7511$. Der Erstarrungs- und Schmelzpunkt liegt bei — 31,5°. — Der *Tetradecylalkohol* (Schmelzpunkt 38°) liefert unter ganz gleichen Bedingungen zunächst den bei etwa 48° schmelzenden *Palmitinsäure-Tetradecyläther*, $C_{16}H_{31}O_2(C_{14}H_{29})$, der bei 500 mm Druck destillirt in Palmitinsäure und *Tetra-*

(1) Ber. 1883, 3018. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 43.

decylen, $C_{14}H_{28}$, zerfällt. Letzteres siedet unter 15 mm Druck etwas höher als bei 127°, schmilzt bei — 12° und hat das spec. Gewicht ϑ_0 = 0,7852, ϑ_{15} = 0,7745 und ϑ_{30} = 0,7638. — Das durch Destillation von *Wallrath* bei vermindertem Luftdruck gewonnene *Ceten*, $C_{16}H_{32}$ *(Hexadecylen)*, siedet unter 15 mm Druck bei 154 bis 155° und schmilzt bei + 4°. Es bildet eine grofskrystallinische Masse. Im flüssigen Zustand hat es das spec. Gewicht ϑ_4 = 0,7915, ϑ_{15} = 0,7839, $\vartheta_{37,1}$ = 0,7686. Um Hexadecylen ($C_{16}H_{32}$) aus dem *Hexadecylalkohol* vom Schmelzpunkt 49,5° aus Palmitinaldehyd zu erhalten, wurde der Alkohol mit der äquivalenten Menge Palmitylchlorid versetzt, zuletzt das Gemisch kurze Zeit auf etwa 180° erhitzt. Der entstandene *Palmitinsäure-Hexadecyläther*, $C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{33})$, wurde zur Reinigung mit warmem Alkohol behandelt, aus Aether umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt war jetzt 53 bis 54°. Unter 300 bis 400 mm Druck destillirt, zerfiel der Körper fast vollständig in Palmitinsäure und Hexadecylen. Letzteres wird im stark luftverdünnten Raume abdestillirt, mit warmem Alkohol gelöst, dazu Ammoniak und heifse Chlorbaryumlösung gesetzt und dem sodann mit Wasser niedergeschlagenen Gemisch von Olefin und palmitins. Baryum jenes durch Aether entzogen. Das rectificirte Product wurde behufs weiterer Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt und zuletzt nochmals rectificirt. Das so erhaltene Product ist mit dem aus Wallrath erhaltenen *Ceten* identisch. Es schmilzt bei + 4 bis 4,1°, siedet unter 15 mm Druck bei 155° und zeigt das spec. Gewicht ϑ_4 = 0,7917, ϑ_{15} = 0,7842, $\vartheta_{37,1}$ = 0,7689 im flüssigen Zustand. — Der aus dem bei 59° schmelzenden *Octadecylalkohol* durch Zusammenschmelzen mit Palmitylchlorid entstehende *Palmitinsäure-Octadecyläther*, $C_{16}H_{31}O_2(C_{18}H_{37})$, ist eine gegen 59° schmelzende Krystallmasse. Bei der Destillation unter 120 bis 140 mm Druck liefert er das durch grofskrystallinische Structur ausgezeichnete *Octadecylen*, $C_{18}H_{36}$, von dem Schmelzpunkt + 18 und dem Siedepunkt 179° bei etwa 15 mm Quecksilberdruck. Dasselbe ist, wie seine Homologen, leichter in Aether als in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Das spec. Gewicht beträgt im flüssigen Zustand ϑ_{18}

$= 0,7910$, $\vartheta_{22,1} = 0,7881$, $\vartheta_{35,6} = 0,7790$. Der Körper verbindet sich mit Brom sofort.

Zur Darstellung von *Diisooctyl* bediente sich A. Alechin (1) des *Caprylbromürs*, da Ihm das Jodür nur geringe Ausbeute ergab. Um jenes *Bromür* zu erhalten, wurde entweder Caprylalkohol mit Phosphorpentabromid behandelt oder es wurde Caprylalkohol mit Bromwasserstoff gesättigt und darauf in dickwandigen Kolben auf dem Wasserbad erwärmt. Beide Methoden gaben gute Ausbeuten. Durch Erwärmen einer Lösung des Caprylbromürs in Xylol mit Natrium in einem kupfernen Kolben bis zur Siedetemperatur des Xylols wurde das Diisooctyl gewonnen. Bei der fractionirten Destillation des Rohproducts ging die Hauptmenge zwischen 260 bis 270° über, bei höherer Temperatur destillirten *aromatische Kohlenwasserstoffe*, wahrscheinlich *substituirte Xylole*. Die Fraction vom Siedepunkt 260 bis 270° lieferte nach dem Behandeln mit Schwefelsäure und dem Fractioniren über Natrium das Diisooctyl $C_{16}H_{34}$. Dasselbe stellte eine geruchlose, helle, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 267,5 bis 269,5° (760 mm B.) und vom spec. Gewicht 0,8022 bei 0° vor. Dem Diisooctyl schreibt Derselbe die Formel $[CH_3-, C_6H_{13}-]=CH-CH=[-CH_3, -C_6H_{13}]$ zu.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

Nach D. Mendelejew (2) lassen sich, unter Benutzung des dritten Newton'schen Gesetzes zur Erklärung chemischer Substitutionen, bei den *Kohlenwasserstoffen* die Isomeriefälle erklären und voraussehen, ohne dafs die gewöhnlichen Vorstellungen über Bindung und Werthigkeit der Elemente in Betracht gezogen werden müssen. Das *Benzol* kann als normales Butan

(1) Ber. 1883, 1224 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 186 (Corresp.). — (2) Ber. 1883, 1366 (Ausz.).

$(CH_3CH_2)_2$ aufgefaſst werden, in dem ein symmetrisch zweifacher Austausch zwischen 3 H und CH erfolgt ist; Benzol wäre demnach $(CHCHCH)_2$. In dieser Weise können die isomeren Benzolderivate, die Bildung des Benzols aus Acetylen, die Additionsfähigkeit und das ganze Verhalten des Benzols erklärt werden.

A. Kekulé (1) hat gefunden, daſs die sogenannte Carboxytartronsäure *Dioxyweinsäure* (2) ist und demnach kein Kohlenstoffatom enthält, welches mit drei anderen verbunden ist. Ein Schluſs auf das Vorkommen solcher Kohlenstoffatome im *Benzol*, resp. darauf, daſs im Benzol die sechs Kohlenstoffatome durch neun einfache Bindungen vereinigt seien, kann demnach aus der Bildung der „Carboxytartronsäure“ aus Brenzcatechin nicht gezogen werden.

G. Gustavson (3) suchte den Grund für die beträchtlichen Wirkungen kleiner Mengen *Chlor-* und *Bromaluminium* festzustellen. Beim Behandeln der Verbindung $AlBr_3 . 3C_6H_6$ (4) (Benzol-Bromaluminium) mit *Toluol* deplacirt das letztere einen Theil des Benzols; ähnlich wirkt *Cymol*. Durch diesen Austausch von Bromaluminium zwischen den *aromatischen Kohlenwasserstoffen* glaubt Derselbe die starken Wirkungen selbst sehr kleiner Mengen der *Haloïdsalze des Aluminiums* erklären zu können.

P. Jannasch (5) kritisirte in einer von der Redaction der Annalen der Chemie zurückgewiesenen Abhandlung mehrere Angaben von Beilstein über Darstellung und Eigenschaften von *Toluolderivaten*. Nach Ihm (Jannasch) entstehen beispielsweise aus Toluol bei der Einwirkung von Brom u. s. w. *nicht* vorzugsweise Paraderivate, sondern ein Gemenge von fast gleichen Antheilen dieser und Orthoderivate. Die einzelnen, einfach substituirten Benzolderivate geben nach Ihm ferner bei

(1) Ann. Chem. **221**, 230. — (2) Siehe das Nähere in diesem JB.: „Säuren der Fettreihe“. — (3) Bull. soc. chim. [2] **40**, 25 (Corresp.). — (4) Vgl. JB. f. 1878, 381. — (5) Nachrichten der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften u. s. w. zu Göttingen 1883, 381.

weiterer Substituirung (Nitrirung u. s. w.) keine Gemenge von Isomeren, sondern bestimmte, gut charakterisirte Verbindungen, während die Gemische wiederum Gemische geben. Mit Umgehung des Bekannten sei hier dieſsbezüglich noch erwähnt, daſs reines *p-Xylol* bei der Nitrirung mit einem Gemenge von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure einen aus kleinen Blättchen bestehenden (homogenen?) völlig festen Niederschlag giebt, während das etwas verunreinigte Derivat dabei einen breiartigen, offenbar nicht homogenen Körper bildet.

Th. Zinke (1) lieferte ausführlichere (2) Beiträge zur Kenntniſs der *Styrolderivate.* Das Hauptaugenmerk wurde bei den betreffenden Untersuchungen auf die zweiwerthigen *Alkohole* des Styrols gerichtet. Es konnte nur *ein* Alkohol C_6H_5-CHOH-CH_2OH erhalten werden. Derselbe schlieſst sich in seinem Verhalten eng an die Hydrobenzoïne an, liefert wie diese unter dem Einfluſs wasserentziehender Mittel zwei *Pinakoline* und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure einen *Ketonalkohol.* — *Styrolenalkohol (Phenylglycol)* wurde aus dem *Styroldibromid,* $C_8H_8Br_2$, dargestellt, welches leicht in gröſserer Menge und völliger Reinheit erhalten werden kann, während dieſs bei dem entsprechenden *Jodide* und *Chloride* nicht der Fall ist. Zur Darstellung des Styroldibromids wurde entweder vom Styrol oder vom Aethylbenzol ausgegangen. Im letzteren Falle muſste das Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, während es in jenem direct rein erhalten wird. Bei Anwendung von Styrol fügt man zu einer Lösung dieses Körpers in etwa 2 Vol. Aether unter Abkühlung 1,7 Thle. Brom. Der Aether hinterläſst beim Verdunsten das Dibromid als weiſse Blättchen. Beim Arbeiten mit kleinen Mengen ist die Ausbeute beinahe die theoretische. Aus Aethylbenzol wurde das Styroldibromid nach der Vorschrift von Radziszewski (3) dargestellt. Dabei muſs das Brom regelmäſsig und in nicht zu

(1) Ann. Chem. 216, 286. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 589 f.; f. 1878, 585. — (3) JB. f. 1873, 358.

grofsen Mengen in das heifse Aethylbenzol eingetropft werden. Den nach dem Erkalten entstandenen Krystallkuchen zerreibt man mit etwas Alkohol, prefst ihn stark aus und wiederholt diefs mehrmals. Bei gutem Verlaufe der Operation lieferten 500 g Aethylbenzol 1100 bis 1150 g Styroldibromid. Dieses ist in Aether, Benzol und Eisessig sehr leicht, etwas schwieriger in Ligroïn und Alkohol löslich. Aus 80 procentigem Alkohol krystallisirt es in weifsen Blättchen oder breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 74 bis 74,5°. Den von Radziszewski gefundenen niedrigeren Schmelzpunkt (68 bis 69°) führt Zincke auf Verunreinigungen des von Jenem untersuchten Productes zurück. Das neben dem *festen Styroldibromid* in wechselnden Mengen entstehende *flüssige Dibromid* kann aus dem Waschalkohol durch Wasser gefällt werden. Nach dem Auskrystallisirenlassen des in ihm gelösten festen Dibromids durch längeres Stehen bei möglichst niedriger Temperatur und Destilliren mit Wasserdämpfen stellt es ein gelblich gefärbtes, die Augen zu Thränen reizendes Oel dar. Bei gewöhnlichem Drucke ist es nicht unzersetzt flüchtig, wohl aber im luftverdünnten Raume, wenigstens zum gröfsten Theile. Bei einem Druck von 50 mm destillirt es der Hauptmenge nach bei 183 bis 190°. Das untersuchte Product war wohl durch Monobromid verunreinigt, wie eine Brombestimmung andeutete. Daraus einen besonderen zweiwerthigen Alkohol zu erhalten, gelang nicht. Isomere Styrolenalkohole liefsen sich aus dem festen Styroldibromid nicht gewinnen, sondern immer nur ein und derselbe, sowohl beim Arbeiten mit benzoës. Silber als mit essigs. Silber oder Kalium unter verschiedenen Bedingungen. Wendet man essigs. Kalium in Gegenwart von Alkohol an, so beginnt die Reaction erst bei 150 bis 160°. Ueberschüssiges essigs. Kalium und absoluter Alkohol erzeugen harzige Producte und in grofser Menge *β-Bromstyrol* neben etwas Styrolenalkohol (5 bis 6 Proc. des angewandten Bromids). Das β-Bromstyrol wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen vom Harz getrennt und im Vacuum destillirt. Es siedete unter 75 mm Druck bei 150 bis 160°. Essigs. Kalium reagirt in Gegenwart von Eisessig weit glatter mit Sty-

roldibromid als in Gegenwart von Alkohol. β-Bromstyrol entsteht in diesem Falle in viel geringerer Menge, Styrolenalkohol und zwar vorwiegend als Diacetat in weit gröfserer, harzige Producte nur in sehr untergeordneter Menge. Es werden zweckmäfsig 5 Thle. Styroldibromid, 4 Thle. essigs. Kalium und 8 Thle. Eisessig im Oelbade 10 bis 12 Stunden am umgekehrten Kühler gekocht, sodann wird das β-Bromstyrol mit Wasserdämpfen abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand mit alkoholischem Kali oder Natron in der Wärme verseift. Man stumpft danach das überschüssige Alkali mit Salzsäure gröfstentheils ab, verdampft den Alkohol, setzt Wasser hinzu und schüttelt den Styrolenalkohol durch Aether aus. Soll das *Diacetat* desselben gewonnen werden, so wird der nach dem Uebertreiben des β-Bromstyrols mit Wasserdampf verbleibende Rückstand nach Entfernung der wässerigen Salzlösung einmal im luftverdünnten Raume destillirt, sodann durch fractionirte Destillation gereinigt. Das so erhaltene Diacetat enthält meistens etwas Brom. Beim Arbeiten mit essigs. Silber in ähnlicher Weise erfolgt die Reaction leicht, auch hier entsteht bei Anwendung von Alkohol viel Harz, ferner β-Bromstyrol und Styrolenalkohol, sodann aber auch in Folge von Oxydation des Styroldibromids Benzoësäure in beträchtlicher Menge. Wurde Styroldibromid mit Essigsäure und essigs. Silber am Rückflufskühler gekocht, so entstanden Benzoësäure, ziemlich viel Styrolenalkohol (20 Proc.) und sehr wenig β-Bromstyrol. Ferner bildete sich ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, unter 25 mm Druck bei 200° siedendes und nur 7,51 Proc. Brom enthaltendes Oel von angenehmem, dem des Bittermandelöls ähnlichem Geruch. Beim Behandeln mit schwefligs. Alkali lieferte es keine Verbindung; mit alkoholischem Kali gab es viel Styrolenalkohol neben β-Bromstyrol. Benzoës. Silber wurde mit Styroldibromid in Gegenwart von Alkohol, Toluol oder Xylol am umgekehrten Kühler bis zum Aufhören der Einwirkung gekocht. Wenn Alkohol genommen wurde, so entstand kein *Benzoësäureäther des Styrolenalkohols*, jedoch 13 bis 14 Proc. Styrolenalkohol, 20 bis 25 Proc. β-Bromstyrol; bei An-

wendung von Toluol läſst sich der Benzoësäureäther des Styrolenalkohols leicht rein erhalten, β-Bromstyrol entsteht wenig, harzige Producte bilden sich dagegen ziemlich viel. Die Ausbeute an Dibenzoat beträgt 50 Proc. des angewandten Styroldibromids. Mit Xylol verläuft der Proceſs weniger günstig, es entsteht weniger Benzoësäureäther und dieser ist schwerer zu reinigen. Die Ausbeute an Styrolenalkohol belief sich nur auf 13 bis 14 Proc. Bei einem der Versuche wurden aus den letzten Mutterlaugen einige Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 126° erhalten, die insofern sich wie ein *Styrolenalkohol* verhielten, als sie die Pinakolinreaction (siehe unten) mit verdünnter Schwefelsäure gaben. Aus Vorstehendem erhellt, daſs man zur Darstellung des Styrolenalkohols aus Styroldibromid sich mit Vortheil des essigs. Kaliums und Eisessigs bedient. Noch bequemer ist es, das Styroldibromid (1 Mol.) mit kohlens. Kalium (1 Mol.) in wässeriger Lösung (1 : 4) drei bis vier Tage am umgekehrten Kühler zu kochen, das in der Menge von etwa 8 Proc. auftretende β-Bromstyrol abzudestilliren und den Styrolenalkohol mit Aether auszuziehen. Die Ausbeute macht 27 bis 30 Proc. vom angewandten Styroldibromid aus. Bei stärkerer Concentration der Lösung von kohlens. Kalium entsteht mehr β-Bromstyrol und weniger Alkohol. Der Styrolenalkohol siedet unter einem Druck von 755 mm bei 272 bis 274° (Thermometerkugel in Dampf) ohne Zersetzung. Sein *Diacetat* (siehe a. a. O.) siedet unzersetzt bei etwa 274° (755 mm B., Thermometerkugel in Dampf), bei einem Druck von 25 mm schon bei 183 bis 185°. Das *Dibenzoat* (siehe a. a. O.) ist ohne Zersetzung sublimirbar. — Ueber die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus dem Styrolenalkohol entstehenden *Pinakoline* (1) (α- und β-) des Styrolenalkohols ist Folgendes nachzutragen. Alkoholisches Ammoniak verändert das α-Pinakolin auch bei 140 bis 150° nicht, Säureanhydride führen es nicht in Aether des Styrolenalkohols über. Beim Erhitzen mit Benzoësäure entsteht *Benzoësäure-Styrolenäther*. Fünffachbromphosphor erzeugt Styroldibromid.

(1) Vgl. JB. f. 1878, 535.

Bei der Oxydation des α-Pinakolins mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand bei weitgehender Einwirkung nur Benzoësäure, bei schwächerer noch eine kleine Menge einer anderen Säure, welche Zincke für Phenylessigsäure hält. Derselbe sieht *a-Pinakolin* für den wahren Aether des Styrolenalkohols an, mit der Formel $C_{16}H_{16}O_2 = [C_6H_5-\dot{C}H-O-\dot{C}H-C_6H_5]=[-CH_2-O-CH_2-]$ oder $[C_6H_5-\dot{C}H-O-CH_2-]=[-CH_2-O-\dot{C}H-C_6H_5]$. Das *$\beta$-Pinakolin* ist ein etwas über 200° unter geringer Zersetzung siedendes Oel. Alkoholisches Kali zersetzt es unter Bildung von öligen Producten und Benzoësäure, während Phenylessigsäure nicht entsteht. Ein drittes Pinakolin durch Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel als verdünnte Schwefelsäure und starke Salzsäure auf Styrolenalkohol zu erzielen, gelang nicht. — Das durch Oxydation des Styrolenalkohols entstehende *Benzoylcarbinol* (1) ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Beim Verdunsten seiner Lösung in Aether oder Alkohol krystallisirt es in grofsen, farblosen, scheinbar monoklinen Krystallen, aus heifsem Ligroïn in farblosen prismatischen Krystallen oder dicken Blättchen aus. Die Verbindung des Carbinols mit saurem schwefligs. Alkali krystallisirt. Das Benzoylcarbinol liefert beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge oder Barytwasser Bittermandelöl. Wasser wirkt bei 100° langsam, bei 130 bis 140° rascher auf dasselbe ein. Verdünnte Salzsäure wirkt ähnlich, concentrirte veranlafst Condensation. Unter den Spaltungsproducten Formaldehyd oder ein Zwischenproduct zu erhalten, gelang nicht. Verdünnte Chromsäurelösung erzeugt aus dem Carbinol Benzaldehyd und Benzoësäure, übermangans. Kalium weniger Bittermandelöl, sondern hauptsächlich Benzoësäure, ammoniakalische Silberlösung Benzoësäure neben etwas Bittermandelöl, schwefels. Kupfer und Natriumhydrat Benzaldehyd, Benzoësäure, *Benzoylameisensäure* und *Mandelsäure*, letztere als Hauptproduct.

E. Varenne (2) suchte bei der Darstellung des *Mesitylens* (3) durch Entziehung von 3 Mol. Wasser aus drei Molekülen *Aceton* und Condensation der Reste die Ausbeute zu erhöhen. Als

(1) JB. f. 1877, 540. — (2) Bull. soc. chim. [2] 40, 266. — (3) JB. f. 1867, 702.

wasserentziehendes Mittel war Chlorzink ungeeignet. Bei Anwendung von Schwefelsäure läfst man am besten 180 g Aceton mit 300 g der Säure eine Stunde lang stehen und destillirt bei schwachem Feuer, zuletzt unter Durchleiten von Wasserdampf ab. Es resultirten so circa 40 g rohes Mesitylen.

G. Robinet (1) hat *Mesitylen*derivate einer näheren Untersuchung unterworfen. Beim Einleiten von Chlor in Mesitylendampf resultiren, wenn die Temperatur 215° nicht überschreitet, eine zwischen 215 und 220° siedende Flüssigkeit und ein zwischen 260 und 265° destillirender, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrender Körper; erstere ist *Mesitylmonochlorid*, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$, letzterer *Mesityldichlorid*, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Cl)_2$. Das Mesitylmonochlorid war farblos, siedete bei 215 bis 220° und erstarrte bei — 17° noch nicht, sondern wurde nur zähe bei dieser Temperatur. Das rohe Mesityldichlorid stellte eine gelbliche krystallinische Masse vor, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Aether feine weifse Nadeln oder durchsichtige Blättchen gab, die bei 41,5° schmolzen. Durch Behandlung von Mesitylendampf mit Brom und Abkühlung der im Vacuum zwischen 178 und 190° destillirenden Theile des Rohproductes wurden sehr feine, lange weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 66,3° erhalten, die in Aether löslich waren, weniger in Alkohol. Sie stellten ein *Mesityldibromid*, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$ vor. Durch vierstündiges Erhitzen von 26 g Monochlormesitylen mit 17 g geschmolzenem essigs. Natrium und 16 g Essigsäure auf 140 bis 150°, Ausziehen der so erhaltenen schwarzen Masse mit Aether, Zusatz von Kalilauge und Abdestilliren der abgezogenen Aetherlösung wurde eine Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation im Vacuum bei 242° den *Essigsäure-Mesitylenäther* lieferte, eine farblose Flüssigkeit, die beim Verseifen mit Baryumhydrat eine angenehm riechende Flüssigkeit gab, wohl *Mesitylenalkohol*. *Mesitylensäure* entsteht, wenn ein Gemisch von Essigsäure-Mesitylenäther mit Chlormesitylen mit einem gleichen Volum Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42,

(1) Compt. rend. **96**, 500; Ber. 1883, 965 (Ausz.).

die zuvor mit 2 Vol. Wasser verdünnt worden ist, zwei Stunden lang erhitzt wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich Krystalle ab, während aufserdem sich ein Oel abscheidet, das schwerer als Wasser ist und beim Schütteln mit 8 oder 10 Thln. Natriumbisulfit krystallisirt. Dieses Oel hält Robinet für den *Aldehyd* der *Mesitylensäure*. Obige Krystalle schmelzen nach dem Krystallisiren aus kochendem Wasser gegen 165 bis 166°, wie die bereits bekannte Mesitylensäure, deren Eigenschaften und Zusammensetzung sie theilen. *Dimethylphenylessigsäure* resultirt, wenn 1 Thl. Monochlormesitylen in geschlossenem Rohre mit einer Alkohollösung von 1½ Thln. Cyankalium auf 120° erhitzt, der reichlich entstandene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von Kaliumhydrat sechs Stunden gekocht, sodann die Kalilauge durch Schwefelsäure vorsichtig abgestumpft und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt wird. Von den drei dabei entstehenden Schichten enthält die eine, welche zähe ist und nach einigen Tagen krystallisirt, die in Frage stehende Säure in Form ihres Kaliumsalzes, welches in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Die freie Säure wird aus der wässerigen Lösung ihres Kaliumsalzes durch Schwefelsäure in reichlicher Menge als ein in Alkohol und Aether sehr leicht löslicher Niederschlag erhalten, der in Nadeln oder hexagonalen Blättern vom Schmelzpunkt 97° krystallisirt. Die Säure hat die Formel $C_6H_3(CH_3)_2CH_2COOH$, sie bildet leicht Salze, selbst schon durch längere Berührung mit Metallen wie Kupfer. *Pikrinsäure-Mesitylen*, $C_9H_{12} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht durch Lösen von 12 g Mesitylen in einer Lösung von 3 g Pikrinsäure und scheidet sich beim Erkalten in schönen gelben Blättchen aus.

P. Wispek (1) hat gleichfalls Derivate des *Mesitylens* untersucht. — *Mesitylbromid*, $C_6H_{3[1]}CH_{3[3]}CH_{3[5]}CH_2Br$, stellt lange weifse, bei 37,5 bis 38° schmelzende Prismen vor, die bei 229 bis 231° (740 mm B.) unter schwacher Zersetzung sieden. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. — *Essigsäure-Mesityläther*, $C_9H_{11}(C_2H_3O_2)$, ist eine farblose, bei 228 bis 231°

(1) Ber. 1883, 1577.

(745 mm B.) siedende Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruche und dem spec. Gewicht 1,0903 bei 16,5°. Beim Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali resultirte eine farblose, bei 218 bis 221° siedende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser war, wahrscheinlich *Mesitylalkohol*, $C_9H_{11}OH$. — Symmetrische *Dimethylphenylessigsäure*, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2COOH$, krystallisirt sehr leicht, sie ist leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich. Die Säure schmilzt bei 100° und siedet bei 273° (735 mm B.). Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig. Beim Erwärmen mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung entsteht daraus *Uvitinsäure*, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in gröfster Menge α-Nitrodimethylphenylessigsäure. Wird die Dimethylphenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure eingetragen, so entstehen zwei Nitrosäuren. Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) der Dimethylphenylessigsäure bildet feine, seideglänzende, an der Luft nicht zerfliefsliche, das *Calciumsalz* (+ 3 H_2O) in Wasser leicht lösliche, dicke Nadeln, das *Barytsalz* (+ 4 H_2O) durchsichtige Prismen, das *Magnesiumsalz* (+ 5 H_2O) lange, feine, seideglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln. Das *Silbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in langen dünnen Nadeln. Das *Kupfersalz* ist ein grüner, das *Eisenoxyd*- und das *Eisenoxydulsalz* ein fleischfarbiger, das *Blei*- und das *Quecksilberoxydulsalz* ein weifser Niederschlag. — Um die α-*Mononitrodimethylphenylessigsäure*, $C_6H_2[(CH_2CO_2H)_{[1]}NO_{2[2]}CH_{3[3]}CH_{3[5]}]$, darzustellen, erwärmt man die Dimethylphenylessigsäure (2 g) mit einer auf 3 Vol. verdünnten Salpetersäure (120 bis 140 g) sechs bis acht Stunden lang und trennt die Nitrosäure von der unangegriffenen Säure vermöge der Calciumsalze. Aus einer concentrirten Lösung der letzteren scheidet sich nämlich beim Erkalten das schwer lösliche *Calciumsalz* (+ 4 H_2O) der Nitrosäure in dünnen Nadeln aus. Die aus heifsem Wasser umkrystallisirte α-Nitrosäure bildet lange, feine, gelbliche Nadeln oder federartige Gruppen vom Schmelzpunkt 139°; sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Das *Barytum*-

salz (+ 4,5 H_2O) verpufft, ebenso wie das Calciumsalz, bei stärkerem Erhitzen, es krystallisirt in feinen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_9H_{10}(NO_2)CO_2Ag$, schmilzt beim Erwärmen und verbrennt langsam unter Zurücklassen von schwammigem Silber. Das *Kupfersalz* ist ein hellgrüner, das *Eisenoxydsalz* ein fleischfarbiger, das *Quecksilberoxydul-* und das *Bleisalz* ein weißer Niederschlag. — *Carbomesyl*, $C_6H_2 \equiv [-CH_2CO_{[1]}-NH_{[2]}-, -CH_{3[3]}, -CH_{3[5]}]$, das innere Condensationsproduct der *α-Amidodimethylphenylessigsäure*, die selbst nicht in freiem Zustande bekannt ist, wird erhalten, wenn die α-Nitrodimethylphenylessigsäure in der Wärme mit Zink und Salzsäure reducirt und das Product in kaltes Wasser gegossen wird. Der ausgeschiedene weiſse Niederschlag giebt beim Umkrystallisiren aus heiſsem verdünntem Alkohol weiſse verfilzte Nadeln, die bei etwa 215° braun werden und ohne vorher zu schmelzen sublimiren. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt der Körper bei 231 bis 232°. Er ist in kaltem Wasser nicht, in heiſsem sehr schwer, in kaltem Aether und Alkohol wenig, in heiſsem Alkohol und heiſsem Benzol leicht löslich. Kalilauge löst das Carbomesyl, Säuren fällen es wieder aus. Heiſse concentrirte Salzsäure und kalte concentrirte Schwefelsäure lösen es leicht, Wasser fällt es wieder aus.

G. Robinet und A. Colson (1) erhielten durch Verseifen des bei 41,5° schmelzenden *Mesityldichlorids* (2) mit kohlens. Blei und Wasser, Eindampfen auf dem Wasserbade, Lösen in Aether und Destilliren des Verdunstungsrückstandes im Vacuum bei 190° eine Flüssigkeit, die durch Lösen in Wasser und Trocknen im Vacuum gereinigt das *Mesitylenglycol*, $C_6H_3(CH_2OH)_2CH_3$, darstellte. Es ist eine farblose zähe Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,23 bei 25°, die unter einem Druck von 20 mm Quecksilber bei 190°, von 750 mm bei 280° siedet, im letzteren Falle unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Condensationsproducte, welche in Aether löslich, in Alkohol wenig löslich sind. Das Glycol ist in Alkohol sehr leicht, in 1,5 bis 2 Thln.

(1) Compt. rend. **96**, 1863; Bull. soc. chim. [2] **40**, 110. — (2) S. 538.

absoluten Aethers und in etwa 20 Thln. Wasser löslich. Sein Geschmack ist bitter. Der Chlorwasserstoffsäure- und der Bromwasserstoffsäure-Aether dieses Glycols sind identisch mit dem aus Mesitylendampf mit Chlor und Brom erhaltenen Dichlor- und Dibrommesitylen von den Schmelzpunkten 41,5° und 66,4°. — Das *Diacetat* des Mesitylenglycols, $C_6H_3(CH_3)(CH_2-C_2H_3O_2)_2$, wird durch mehrstündiges Kochen von Dichlormesitylen mit Essigsäure und essigs. Silber, Zusatz von Wasser, Lösen des schweren Oels in Aether und Destillation desselben im luftverdünnten Raume gewonnen. Unter 120 mm Quecksilberdruck siedet es bei 244°. Es ist ein farbloses, fast geruchloses, brennend schmeckendes Oel von der Dichte 1,12 bei 20°. Beim Verseifen mit kohlens. Kalium und der fünfzigfachen Menge Wasser liefert es wieder das Glycol.

P. Wispek und R. Zuber (1) erhielten durch Einwirkung von *Allylchlorid* auf *Benzol* in Gegenwart von Chloraluminium, wenn Sie so wie früher Silva (2) arbeiteten, nur Spuren des von Chojnacki (3) beschriebenen *Allylbenzols* vom Siedepunkt 155°, dagegen ebenso wie Silva vorwiegend *Diphenylpropylen*, $CH_3CH(C_6H_5)CH_2(C_6H_5)$. Als dagegen die Versuchsbedingungen dahin abgeändert wurden, dafs zuerst durch Erwärmen von Benzol mit Chloraluminium und etwas Salzsäuregas die *Verbindung* $Al_2Cl_6 . 6\,C_6H_6$ hergestellt und dazu das mit 1 Vol. Benzol verdünnte Allylchlorid tropfenweise unter guter Kühlung gegossen wurde, gingen bei der Destillation, neben höher und niedriger siedenden, je nach der angewandten Menge Chloraluminium verschiedene Mengen eines von 130 bis 200° siedenden Productes über. Am höchsten war die Ausbeute an diesem Körper bei Anwendung von 20 g Chloraluminium auf 150 g Benzol und 50 g Allylchlorid. Die Hauptmenge der zwischen 130 und 200° siedenden Fraction destillirte nach oft wiederholter Fractionirung bei 157,5 bis 158,5°. Nach Analyse und

(1) Ann. Chem. 218, 374. — (2) JB. f. 1879, 379. Dort ist von Diphenylpropan die Rede, dem die obige Formel gegeben wird. — (3) JB. f. 1873, 359.

Dampfdichte lag ein *Propylbenzol*, $C_6H_5(C_3H_7)$, vor. Dasselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8692 bei 17°. Bei der Behandlung mit durch Kohlensäure verdünnten Bromdämpfen (2 Mol.) bei 150 bis 160° lieferte die Verbindung einen in der Kälte erstarrenden Körper, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 65,5° ergab. Es lag das *Allylbenzoldibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH_3, vor, welches Radziszewski (1) in gleicher Weise aus normalem Propylbenzol gewonnen hatte. Der von Wispek und Zuber dargestellte Kohlenwasserstoff war demnach *normales Propylbenzol*.

Allen und Underwood (2) führten die bei 175 bis 185° siedenden Antheile des Reactionsproductes von Benzol, Chloräthyl und Chloraluminium in die Sulfoverbindung, diese in das Baryumsalz und den am leichtesten in kochendem Alkohol löslichen Theil des letzteren durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160 bis 180° wieder in den Kohlenwasserstoff über. Das so gewonnene *Diäthylbenzol*, vom Siedepunkt 176 bis 179°, giebt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in Schwefelsäurelösung eine neue Säure, die aus dem umkrystallisirten Natriumsalz abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt weiſse Nadeln darstellt, die ohne zu schmelzen gegen 200 bis 210° sublimiren. Die Zusammensetzung der Säure entsprach der Formel $C_6H_4(CO_2H)CH_2CO_2H$. Bei länger fortgesetzter Oxydation liefert sie etwas Isophtalsäure, welche auch bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit übermangans. Kalium zu entstehen scheint.

G. Errara (3) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf *Cymol*dampf und fractionirte Destillation der entstehenden Flüssigkeit drei Producte, deren eines unterhalb 195° siedet und viel Cymol enthält, während das zweite von 225 bis 229°, das dritte oberhalb 255° übergeht. Letzteres zersetzt sich stark und schnell beim Kochen. Mit Wasserdampf destillirt liefert

(1) JB. f. 1874, 393. — (2) Bull. soc. chim. [2] 40, 100. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 421.

es eine ölige, schwere Flüssigkeit, anscheinend ein Gemisch von *Mono-* mit *Dichlorcymol.* Die von 225 bis 229° (uncorrigirt) siedende, in größerer Menge auftretende Fraction ist eine schwere Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt und sich als identisch mit dem von Paternò und Spica (1) aus Cuminalkohol mit Salzsäure erhaltenen *Monochlorcymol* erwies. Beim Erhitzen mit Bleinitratlösung lieferte sie Cuminaldehyd, welcher bei der Oxydation Terephtalsäure und Cuminsäure gab. Das aus Cymol und das aus Cuminalkohol gewonnene Monochlorcymol zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure, wobei ein sehr hoch siedender, fluorescirender *Kohlenwasserstoff* von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}$ entsteht. Das Chlor bewirkt beim Cymol in der Siedehitze die Umwandlung der Propyl- in die Isopropylgruppe.

H. E. Armstrong und A. K. Miller (2) behandeln zur Reindarstellung des *m-Isocymols* (3) *Harzessenz* mit verdünnter Schwefelsäure (4 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser), destilliren den unangegriffenen Theil mit Wasserdampf ab, schütteln ihn sodann mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzen auf 60°. Das Ungelöste wird von Neuem mit Schwefelsäure behandelt. Die Lösung wird mit Wasserdampf destillirt und das dadurch erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch abermals in Schwefelsäure gelöst, was jetzt sehr rasch erfolgt. Sodann führt man die Sulfosäuren in die Baryumsalze über, von denen dasjenige der α-m-Isocymolsulfosäure in kochendem Wasser schwer löslich ist und daher beim Neutralisiren des Sulfosäuregemisches mit kohlens. Baryum ausfällt. Man rührt den Niederschlag nach dem Waschen mit heißem Wasser mit Wasser an und digerirt ihn mit kohlens. Natrium. Das erhaltene reine Natriumsalz wird mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und Dampf unter Erhitzen eingeleitet, wodurch das m-Isocymol in reinem Zustande gewonnen wird. Dieses löst sich sehr leicht in schwach erwärmter Schwefelsäure, beim Neutralisiren mit kohlens. Baryum resultirt vorwiegend das schwer lösliche *α-Salz*.

(1) JB. f. 1879, 369. — (2) Ber. 1883, 2748. — (3) JB. f. 1880, 446 f.; f. 1881, 355.

Die Mutterlauge liefert ein sehr leicht lösliches Salz, welches in schönen langen dünnen Prismen von der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 9 H_2O$ krystallisirt. Das dem *Baryumsalz* sehr ähnliche *Calciumsalz* hat 5,5 Mol., das in langen Prismen krystallisirende *Kaliumsalz* 2,5 Mol. Krystallwasser.

Durch Destillation des Calciumsalzes der *Homocuminsäure*, $C_6H_4(CH_3)C_3H_6COOH$, mit Aetzkalk erhielt E. Paternò (1) gewöhnliches *Cymol*.

A. Renard (2) berichtete über ein Isomeres des *Laurols*, $C_{11}H_{16}$ (3), welches Er durch Behandeln der bei 180 bis 200° übergehenden Theile des *Harzöles* mit mehrmals erneuten Mengen Schwefelsäure, unter zeitweisem Abdestilliren der obenaufschwimmenden Schicht zur Entfernung der Polymerisationsproducte, als leichtes, durch gewöhnliche Schwefelsäure völlig unveränderliches Oel erhielt. Es siedet nach dem Waschen und wiederholtem Fractioniren über Natrium bei 193 bis 195°, besitzt die Dampfdichte 5,37 (berechnet 5,21) und das spec. Gewicht 0,8588 bei 19°. In rauchender Salpetersäure löst es sich unter Bildung des *Mononitroderivates*, $C_{11}H_{15}(NO_2)$. Bei zweitägigem Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade liefert es Isophtalsäure. Demzufolge spricht Renard den neuen Kohlenwasserstoff als *m-Aethylpropylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_{5[1]}, C_3H_{7[3]})$, an. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure liefert dasselbe eine *Monosulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba . H_2O$, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich ist. Obige Zusammensetzung besitzt das Salz nach dem Trocknen bei 100°.

F. W. Dafert (4) theilte eine neue Bildungsweise des *Amylbenzols* mit. Dasselbe entstand, als reines *Benzotrichlorid* vom Siedepunkt 213 bis 215° in einen *Zinkäthyl* und Benzol im Ueberschuß enthaltenden, mit Kohlensäure gefüllten und mit Eiswasser gekühlten Kolben nach und nach eingetragen wurde. Die Reaction verlief sehr unregelmäßig, mit Explosionen

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 535. — (2) Compt. rend. **97**, 328. — (3) JB. f. 1867, 701. — (4) Monatsh. Chem. **4**, 153; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 460.

und heftiger Gasentwicklung (wahrscheinlich Aethylen), die Ausbeute war daher ungenügend. Zur Isolirung des Productes wurde der feste Kolbeninhalt mit Wasser und Salzsäure behandelt, die oben aufschwimmende Flüssigkeit getrocknet und destillirt, sodann mit Natrium zur Befreiung von Chlor mehrere Tage im geschlossenen Rohre auf 200 bis 250° erhitzt und wiederholt fractionirt. Es wurde eine von 178 bis 182° und eine von 182 bis 184° siedende Fraction erhalten; erstere war *Amylbenzol*, $C_{11}H_{16}$, letztere enthielt aufserdem noch einen Kohlenwasserstoff von niedrigerem Molekulargewichte. Für die Reaction stellt Dafert die Gleichung auf : $2\,C_6H_5CCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,C_6H_5CH(C_2H_5)_2 + 3\,ZnCl_2 + 2\,C_2H_4$.

Derselbe (1) hat die Darstellung des *Amylbenzols* aus *Benzylidenchlorid* und *Zinkäthyl* nach der von Lippmann und Louguinine (2) angegebenen Methode eingehend besprochen und ferner Derivate des Amylbenzols untersucht. Neben Amylbenzol (Siedepunkt 178 bis 180°), von welchem 40 Proc. von der Menge des angewandten Benzylidenchlorids im günstigsten Falle erhalten wurde, entstand ein *Kohlenwasserstoff* $C_{22}H_{30}$ (?), der aus den über 210° siedenden Antheilen des Rohproductes durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme, Lösen des unangegriffenen Theiles in Alkohol, Ausfällen mit Wasser, Trocknen und wiederholtes Destilliren gereinigt wurde. Zutritt von Luft bei der Reaction verursacht das Auftreten gröfserer Mengen dieses Körpers. Dafert vermuthet, dafs demselben die Constitutionsformel $C_{11}H_{15}$–$C_{11}H_{15}$ zukomme, dafs es ein *Diamylphenyl* sei, entstanden durch Condensation eines sauerstoffhaltigen Amylbenzolderivates. Es ist ein hellgelbes, über 360° siedendes, bei 0° nicht erstarrendes, in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches Oel. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Hitze, Brom und Jod, letzteres in der Wärme, wirken darauf substituirend ein: — Durch Eintragen der berechneten Menge Brom in kochendes Amylbenzol

(1) Monatsh. Chem. 4, 616; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, Juliheft. — (2) JB. f. 1867, 666. Dort ist der Name *Diäthyltoluol* gebraucht.

kann ein Atom Brom eingeführt werden. Das Rohproduct wurde entsäuert, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Da auch hierbei nach einiger Zeit Zersetzung erfolgte, so wurden die zuerst übergehenden Antheile getrennt aufgefangen. Dieselben stellen ein schwach gelbes, an der Luft rauchendes, die Augen heftig angreifendes Oel vor, welches bei 21° ein spec. Gewicht von 1,2834 hat und bei 40 mm B. von 77 bis 80° unter partieller Zersetzung destillirt. Dafert hält dasselbe für *β-Monobromamylbenzol*, $C_6H_5CH(CHBrCH_3)CH_2CH_3$. Wasser erzeugt daraus bei anhaltendem Kochen nicht Amylbenzylalkohol, sondern einen *Kohlenwasserstoff* $C_{11}H_{14}$. Das rohe Reactionsproduct wurde gewaschen, getrocknet und mit Natrium mehrere Tage lang auf 170 bis 180° erhitzt, worauf es der Hauptmenge nach bei 175 bis 180° überging. Derselbe Körper entsteht bei vierstündigem Erhitzen des Bromids mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre im Wasserbade. Dafert nennt ihn *Amenylbenzol* und vermuthet, dafs er schon bei der Behandlung mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre in *Diamenylbenzol* übergehe. Das reine Amenylbenzol siedet bei 173°, doch polymerisirt es sich leicht und siedet dann als Gemenge von 173 bis 208°. Die von 208 bis 212° destillirenden Antheile des Rohproductes bestehen aus Diamenylbenzol, $C_{22}H_{28}$, ihre Dichte ist 0,9601 bei 23°. Dafert giebt für das Amenylbenzol und das Diamenylbenzol die Constitutionsformeln $C_6H_5CH{=}[-CHCH_3, -CH_2CH_3]$ und $C_6H_5CH(CH_2CH_3)CHCH_2{-}CH_2CHCH(CH_2CH_3)C_6H_5$. Schwefelsäure und Kaliumdichromat sowie Chromsäure in wässeriger Lösung lassen diese beiden Kohlenwasserstoffe fast ganz unverändert. In Eisessiglösung wirkt Chromsäure sehr energisch auf Amenylbenzol ein, unter Bildung von Benzoësäure und Essigsäure. Aus Diamenylbenzol entstand dagegen neben den genannten Producten als Hauptproduct eine grünliche, krystallinische Substanz von furchtbarem Geruche, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich war. Zur Reinigung wurde der Körper mit Wasser ausgekocht, in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser wieder ausgefällt. Die erhaltenen weifsen Flocken

schmolzen nach dem Trocknen bei 164° (uncorrigirt); sie lösten sich in wässerigem Ammoniak unter Abscheidung einer weißen krystallinischen Masse, beim Eindampfen mit Salzsäure entstanden farblose Nadeln. Näher untersucht wurde dieser Körper nicht. — *Amylbenzol* liefert mit Schwefelsäure immer nur die *Monosulfosäure*, $C_{11}H_{15}SO_3H$, deren *Baryumsalz* (+ 1,5 H_2O) in grofsen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind und sich in der Hitze zersetzen. Salpetersäure erzeugt mit Amylbenzol flüssige und feste *Nitroproducte*, die mit Wasserdampf destilliren. Durch Zink und Essigsäure werden diese in eine *Base*, deren Chlorhydrat seideglänzende weiſse Nadeln vorstellt, und in einen purpurrothen *Farbstoff* übergeführt.

J. Schramm (1) hat die Einwirkung von *Brom* auf mehrere *aromatische Kohlenwasserstoffe* mit einer gesättigten Seitenkette untersucht. — Normales *Amylbenzol*, C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3, wurde durch Reaction von Natrium auf Benzylbromid und normales Butylbromid gewonnen. Die Einwirkung geht bei portionenweisem Eintragen des Natriums und Kühlen gut von Statten. Das Hauptproduct destillirt von 140 bis 240°, nebenher entsteht normales Octan, Dibenzyl und eine geringe Menge eines dickflüssigen Oeles. Das durch fractionirte Destillation, zuletzt über Natrium, gewonnene reine normale Amylbenzol siedet bei 200,5 bis 201,5° (uncorr., 743 mm B.). Es ist eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8602 bei 22°. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in Dampfform auf den auf 150 bis 155° erhitzten Kohlenwasserstoff wird ein ölartiges bräunliches Monobromderivat erhalten, welches bei der Destillation in Bromwasserstoff und normales *Phenylamylen* zerfällt. Letzteres siedet bei 210 bis 215° und liefert mit Bromwasser versetzt eine dicke milchige, langsam erstarrende Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol das reine *Phenylamylendibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH_2–CH_2–CH_3, darstellt. Dieses ist in Aether und Al-

(1) Ann. Chem. **218**, 383.

kohol sehr leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 53 bis 54°. — *Isoamylbenzol*, C_6H_5–CH_2–CH_2–CH=$(CH_3)_2$, bildet mit 1 Mol. Brom in Dampfform bei 150 bis 155° eine ölartige Flüssigkeit, welche eine geringe Menge weißer Nadeln enthält, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 128 bis 129° schmelzen und *Phenylisoamylendibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$, sind. Größer wird die Menge des Dibromids beim Arbeiten bei 180 bis 185°. Wird jene ölartige Flüssigkeit destillirt, so resultirt neben Bromwasserstoff und etwas Amylbenzol das unter 737 mm B. bei 200,5 bis 201,5° siedende *Phenylisoamylen*, C_6H_5–CH=CH–CH=$(CH_3)_2$, eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,878 bei 16°. Mit Bromwasser liefert dasselbe direct das oben erwähnte Phenylisoamylendibromid, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH=$(CH_3)_2$, vom Schmelzpunkt 128 bis 129°. Dasselbe krystallisirt aus heißem Alkohol in weißen seideglänzenden Nadeln, löst sich leicht in Aether, Benzol und Toluol auch in der Kälte, schwieriger in Alkohol. Dasselbe Dibromid entsteht bei directer Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Isoamylbenzol unter den obigen Bedingungen. — Das *Hexylbenzol*, C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–CH=$(CH_3)_2$, wurde mit Natrium aus einem Gemisch von Benzylbromid und Isoamylbromid dargestellt, am besten unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel und unter stetem Kühlen. Das fractionirt destillirte und mit Natrium gereinigte Hexylbenzol siedet unter 733 mm B. bei 212 bis 213°. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8568 bei 16°. Unter den bei den Amylbenzolen eingehaltenen Bedingungen liefert das Hexylbenzol eine ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Bromwasserstoff und *Phenylhexylen* zerfällt, das mit Brom direct das *Dibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH_2–CH=$(CH_3)_2$, bildet. Dieses krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 79 bis 80°.

W. Kelbe und A. Baur (1) besprechen zwei in der *Harzessenz* vorkommende *Butyltoluole*. Das eine derselben, der von

(1) Ber. 1883, 2559.

Kelbe (1) bereits früher aufgefundene *Kohlenwasserstoff* $C_{11}H_{16}$ der Harzessenz, wurde als *m-Isobutyltoluol*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}[CH_2CH(CH_3)_2]_{[3]}$, erkannt. Der Körper liefs sich aus dem Bleisalz seiner Sulfosäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhalten. Er ist eine farblose, stark das Licht brechende, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 186 bis 188°. *m-Isobutyltoluolmonosulfosäure*, $C_6H_3(CH_3, C_4H_9, SO_3H)$ (2), wird durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in concentrirter Schwefelsäure bei 50°, Neutralisiren mit kohlens. Blei, Zerlegen des mehrfach umkrystallisirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Stehenlassen der stark concentrirten und mit starker Salzsäure versetzten Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in kleinen, bei 75 bis 76° schmelzenden, sehr hygroskopischen Blättchen erhalten. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) bildet kleine glänzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter, in absolutem Alkohol sehr schwer, in 50 procentigem sehr leicht lösliche Blättchen. Das *Bleisalz* (+ $3H_2O$) besteht aus grofsen perlmutterglänzenden, in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem löslichen Blättchen. Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) ist in Wasser ziemlich leicht löslich, es stellt grofse perlmutterglänzende Blätter dar. Das *Natriumsalz* (+ H_2O) bildet in Wasser leicht lösliche glänzende nadelförmige Krystalle. Das *Kupfersalz* (+ $4H_2O$) besteht aus grofsen glänzenden hellblauen, in Wasser leicht löslichen Blättern. *m-Isobutyltoluolsulfosäureamid*, $C_6H_3(CH_3, C_4H_9, SO_2NH_2)$, wurde aus dem mit Hülfe von Phosphorchlorid aus dem m-isobutyltoluolsulfos. Baryum erhaltenen Chlorid mit alkoholischer Ammoniaklösung dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden, bei 74 bis 75° schmelzenden Blättchen. — Bei der Oxydation des m-Isobutyltoluols mit Chromsäure entsteht Isophtalsäure. — Das Behufs Gewinnung des m-Isocymols aus der Harzessenz dargestellte, in Wasser schwer lösliche, rohe cymolsulfos. Baryum enthält ein ebenfalls in Wasser schwer lösliches Baryumsalz, welches beim Umkrystallisiren des Rohproducts aus 50 procen-

(1) JB. f. 1881, 358. — (2) Vgl. daselbst.

tigem Alkohol in der Mutterlauge verbleibt. Es ist ein butyltoluolsulfos. Baryum, $(C_6H_3CH_3C_4H_9SO_3)_2Ba . H_2O$. Der aus dem reinen Salze durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnene Kohlenwasserstoff siedet bei 176 bis 178° und bildet eine farblose, angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure p-Toluylsäure liefert. Es liegt demnach ein *p-Butyltoluol* vor. Dasselbe liefert beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure bei 50° meistens eine Sulfosäure, deren Sulfoamid bei 113° schmilzt. Das *p-butyltoluolsulfos. Baryum* (+ H_2O) krystallisirt in kleinen, in Wasser ziemlich schwer, in heifsem 50procentigem Alkohol leicht löslichen Blättchen. Das *Bleisalz* (+ $3 H_2O$) bildet kleine, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Blättchen. Das *Kaliumsalz* (+ $1,5 H_2O$) besteht aus kleinen glänzenden, in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen. Das *Natriumsalz* (+ $2 H_2O$) bildet kleine, in Wasser leicht lösliche, warzenförmige, das *Kupfersalz* hellblaue, in Wasser leicht lösliche warzenförmige Krystalle. *p-Butyltoluolsulfosäureamid*, $C_6H_3(CH_3, C_4H_9, SO_2NH_2)$, wurde mit wässerigem Ammoniak aus dem aus dem Baryum gewonnenen Chlorid erhalten; es zeigt grofse perlmutterglänzende, bei 113° schmelzende, in heifsem Wasser schwer lösliche Blätter. Wurde bei seiner Darstellung von noch nicht ganz reinem p-butyltoluolsulfos. Baryum ausgegangen, so enthielten die Mutterlaugen ein isomeres Sulfamid vom Schmelzpunkt 56 bis 57°, welches in grofsen breiten Nadeln krystallisirte. Offenbar stammte es von einer zweiten *p-Butyltoluolsulfosäure* her. Näher untersucht wurde diese Frage nicht. Das p-Butyltoluolsulfosäureamid geht beim Kochen mit der berechneten Menge übermangans. Kalium in wässeriger Lösung in eine *p-Tolylsulfoaminsäure*, $C_6H_3(CH_3, COOH, SO_2 NH_2)$, über, die in Wasser schwer, in Aether und Alkohol fast nicht löslich ist und bei 242° schmilzt. — Als 50 g *Isobutylbromid* mit 5 g Bromaluminium längere Zeit gekocht wurden, blieben etwa 80 Proc. des Isobutylbromids intact, der Rest wurde anscheinend zersetzt, ein isomeres Butylbromid entstand dagegen nicht. Das Isobutylbromid erleidet demnach durch

Bromaluminium keine molekulare Umlagerung. Als Isobutylbromid mit Bromaluminium und Toluol reagirte, entstand das erste der beiden oben beschriebenen Butyltoluole, wodurch die Isobutylgruppe in demselben mit Sicherheit nachgewiesen ist.

W. Kelbe (1) hat eines der von Ihm und A. Baur (2) aus der *Harzessenz* isolirten beiden *Butyltoluole*, nämlich das *m-Isobutyltoluol*, der oxydirenden Wirkung verdünnter Salpetersäure unterworfen. Dasselbe, $C_6H_4[CH_{3[1]}, (-CH_2CH(CH_3)_2)_{[3]}]$, wird von Chromsäuremischung zu Isophtalsäure oxydirt, von verdünnter Salpetersäure aber nicht in m-Toluylsäure, sondern in eine Säure von gleicher Kohlenstoffatomzahl im Molekül wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff übergeführt. Kelbe hält dieselbe nach ihrer Zusammensetzung für *m-Isobutylbenzoësäure*, $C_6H_4[COOH_{[1]}, (-CH_2CH(CH_3)_2)_{[3]}]$, oder wahrscheinlicher für *m-Tolylisobuttersäure*, $C_6H_4[CH_{3[1]}, (-CH_2-C(CH_3, COOH)H)_{[3]}]$. Aus Petroleumäther krystallisirt die Säure in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 91 bis 92°. Ihr *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_2Ag$, ist weifs, in Wasser sehr schwer löslich.

R. Anschütz (3) erhielt bei der Einwirkung von Bromaluminium auf *symmetrisches Dibromäthylen (Acetylendibromid)* vom Siedepunkt 110 bis 111° und Benzol statt des erwarteten *Stilbens* dessen Reductionsproduct, das *Dibenzyl*, in ziemlich beträchtlicher Menge. In geringer Menge entstand nebenher Anthracen, nach Anschütz's Ansicht aus intermediär gebildetem *Acetylentetrabromid*.

P. Senff's (4) Untersuchungen über das m-*Benzyltoluol* sind auch an einer anderen Stelle (5) in extenso mitgetheilt worden. Dem bereits im vorigen Jahresbericht Angegebenen ist Folgendes nachzutragen. Ueber die beim Erhitzen von *Xylylchlorid* mit Benzol und Chloraluminium als Nebenproduct erhaltene sauerstoffhaltige Substanz können folgende Versuche Aufschlufs geben. Durch Erhitzen von Benzol (200 g) mit Chloraluminium

(1) Ber. 1883, 619. — (2) Siehe die vorige Abhandlung. — (3) Ber. 1883, 622. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 421. — (5) Ann. Chem. 220, 225.

(15 g), Eingiefsen in Wasser, Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols, Ausschütteln des Rückstands mit Natronlauge, Uebersättigen der letzteren mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde *Phenol* in geringer Menge erhalten. m-Benzyltoluol lieferte bei gleicher Behandlung ebenfalls eine phenolartig riechende Verbindung in geringer Quantität. Der Siedepunkt des m-Benzyltoluols war bei 747 mm B. 269° (Thermometerkugel im Dampf) resp. 275° (Quecksilberfaden im Dampf). Als Nebenproducte bei der Darstellung des m-Benzyltoluols traten geringe Mengen m-Xylol, Dimethylanthracen und Dixylylbenzole auf. — *m-Benzoylbenzoësäure-Methyläther*, $C_{14}H_9O_3(CH_3)$, wird durch Erwärmen des trockenen, in heifsem Wasser fast unlöslichen *Silbersalzes*, $C_{14}H_9O_3Ag$, mit Jodmethyl auf dem Wasserbade und Verdunstenlassen der gewaschenen ätherischen Lösung des Reactionsproductes erhalten. Das so gewonnene Oel erstarrte bei mehrmonatlichem Stehen über Schwefelsäure. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol bildete der Körper glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 62°. — Senff stellte ferner Versuche an zur Darstellung der *m-Benzoylbenzoësäure* (1) nach anderen Methoden. Die Oxydation des aus Benzylchlorid und Toluol mit Zinkstaub erhaltenen Benzyltoluols ergab nur p- und o-Säure. Dieselben Säuren entstanden vorwiegend bei der Oxydation der durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser unter Druck entstehenden Condensationsproducte mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, während nur wenig m-Säure auftrat. Durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoësäure-Aethyläther oder -Anhydrid und Chlorzink (weniger gut Chloraluminium), Verseifen mit Natronlauge und Ausfällen des Filtrates mit Säure wurde neben Benzoësäure nur m-Benzoylbenzoësäure erhalten, allerdings nur in geringer Menge. Die m-Säure schmilzt bei 161°. — Bei der Oxydation des m-Benzyltoluols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht neben m-Benzoylbenzoësäure (2) *m-Tolylphenylketon*, $C_6H_4(CH_3)COC_6H_5$, welches beim Ausziehen des Reactionsproductes mit kohlens.

(1) Siehe JB. f. 1882, 422. — (2) Daselbst.

Natrium neben unverändertem Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Man versetzt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Das durch Fractioniren von dem Kohlenwasserstoff getrennte Keton ist ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruche, dem spec. Gewicht 1,088 bei 17,5° und dem Siedepunkt 304 bis 306° bei 745 mm B. (Thermometerkugel im Dampf) resp. 314 bis 316° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Krystallisirte Nitroproducte gab es nicht. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Keton ein bei 140 bis 144° schmelzendes Gemenge von m-Benzoylbenzoësäure mit wenig p-Säure, letztere entstanden aus einer kleinen Beimengung an p-Keton in dem angewandten m-Tolylphenylketon.

C. Galle (1) wendete bei der Synthese *aromatischer Kohlenwasserstoffe* nach der Friedel-Crafts'schen Methode (2) häufig nicht gasförmiges Aethylchlorid neben Benzol und Chloraluminium an, sondern Er erhitzte Benzol mit Chloraluminium und Aethylbromid im Autoclaven auf 100°. — Durch mehrstündiges Erhitzen von *m-Xylol* mit Aethylbromid in der beschriebenen Weise resultirten im Wesentlichen entweder *Dimethylmonoäthylbenzol*, oder *Dimethyldiäthylbenzol*, oder *Dimethyltetraäthylbenzol* (Siedepunkt ca. 260°). In analoger Weise stellte Galle Tetra- und Hexaäthylbenzol dar, wobei Aethylbromid in beiden Fällen im Ueberschufs angewandt und der Grad der Aethylirung durch die Dauer des Erhitzens in den gewünschten Schranken gehalten wurde. Benzol wurde mit Aethylbromid und Chloraluminium neun Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei die angewandten zugeschmolzenen Röhren drei- bis viermal geöffnet und Aethylbromid nachgefüllt wurde. Das gereinigte Kohlenwasserstoffgemisch, welches der Hauptmenge nach aus Tetraäthylbenzol bestand, verlor seine starke Fluorescenz und den unangenehmen Geruch durch $^1/_4$ stündiges Schütteln mit starker Schwefelsäure. Nach wiederholter Fractionirung siedete der

(1) Ber. 1883, 1744. — (2) JB. f. 1877, 320.

gröfste Theil von 250 bis 255°. Die höher siedenden Antheile wurden nochmals sechs Stunden erhitzt, wonach sie wesentlich aus Hexaäthylbenzol bestanden. — Zur Gewinnung des *Tetraäthylbenzols* ($C_{14}H_{22}$) in reinem Zustande wurde die zwischen 250 und 255° siedende Fraction unter etwa einstündigem Erwärmen auf 60 bis 80° in 2 Vol. mäfsig rauchender Schwefelsäure gelöst, die gebildete *Tetraäthylbenzolmonosulfosäure*, $C_{14}H_{21}SO_3H$, durch allmählichen Zusatz von $^1/_4$ Vol. Wasser in festem Zustande abgeschieden, sodann daraus das Baryumsalz und aus diesem die reine Sulfosäure dargestellt. Die dabei erhaltene Lösung der Säure erstarrte im Vacuum über Schwefelsäure zu einem seideglänzenden Brei aus Blättchen; bei langsamerer Verdunstung lieferte sie lange, feine, zerfliefsliche Nadeln. Das *Baryumsalz* (+ 6 H_2O) bildet farblose flache Prismen. Es krystallisirt sehr gut und ist schwer löslich, es ist daher zur Isolirung der Tetraäthylbenzolmonosulfosäure aus dem Gemisch der entstandenen verschiedenen Sulfosäuren sehr geeignet. Das *Natriumsalz* (+ 5 H_2O) stellt mikroskopische, atlasglänzende, mäfsig leicht lösliche, quadratische, an den Ecken zum Theil abgestumpfte Blättchen vor. Es verwittert an der Luft bei längerem Liegen und schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser. Das *Kupfersalz* (+ 8 H_2O) bildet lichtblaue, schön atlasglänzende Blätter, die schwerer als das Baryumsalz löslich sind. Beim Erhitzen wird es schon unter 100° grüngelb und undurchsichtig, ohne zu schmelzen. Die blaue Farbe kehrt beim Liegen des Salzes an feuchter Luft wieder. Das *Cadmiumsalz* (+ 7 H_2O) ist von den untersuchten Salzen das am schwersten lösliche und am besten krystallisirende. Es bildet grofse, farblose, durchsichtige, sehr flache Prismen von starkem Seideglanz, der auch beim Erhitzen auf 140° bestehen bleibt. *Tetraäthylbenzolmonosulfoamid*, $C_{14}H_{21}SO_2NH_2$, schmilzt bei 104 bis 105°; es ist in Petroleumäther und wässerigem Ammoniak sehr wenig, in Eisessig und Alkohol sehr leicht löslich. Zunächst scheidet es sich leicht ölig ab, später krystallisirt es in glänzenden Schuppen. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt es in kaum gefärbten, grofsen, derben,

monoklinen Prismen. Aus dem tetraäthylbenzolmonosulfos. Natrium wurde das *Tetraäthylbenzol* dargestellt. Es bildet eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, bei —20° dickflüssig wird und bei 249° (corrigirt 251°) constant destillirt. Aus der Dampfdichte berechnete sich das Molekulargewicht zu 188,1 und 190,8, während die Theorie 190 fordert. — Durch Bromiren des Kohlenwasserstoffs in Eisessiglösung wurde *Monobromtetraäthylbenzol*, $C_{14}H_{21}Br$, als farblose, bei etwa 284° (uncorrigirt) siedende schwere Flüssigkeit erhalten. — *Dibromtetraäthylbenzol*, $C_{14}H_{20}Br_2$, bildet farblose, bei 74,5° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche, oberhalb 330° unter schwacher Zersetzung siedende Prismen. — *Dinitrotetraäthylbenzol*, $C_{14}H_{20}(NO_2)_2$, krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwach citronengelben, durchsichtigen rhombischen Säulen, die bei 115° schmelzen. Durch etwa 30stündiges Digeriren des Tetraäthylbenzols mit 4 Thln. übermangans. Kaliums bis zur Entfärbung des letzteren, Ueberführen der entstandenen Säure in das Bleisalz und Zerlegen des letzteren mit Schwefelwasserstoff wurde eine in sehr leicht löslichen, warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirende Säure gewonnen, die bei 239° zu schmelzen anfing, bei etwa 250° ganz geschmolzen war und nach dem Erstarren wieder bei 239° schmolz. Chlorbaryum erzeugte in ihrer Lösung in der Kälte ganz langsam einen Niederschlag, in der Hitze sofort Prismen; essigs. Blei lieferte einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Die entstandene Säure war *Prehnitsäure*. Galle hält dafür, dafs in diesem Tetraäthylbenzol die Aethylgruppen in den Stellungen 1, 2, 3 und 5 sind. — Neben demselben war ein *Isomeres* entstanden. Durch Behandeln der zur Bereitung obiger Sulfosäure verwendeten Fraction vom Siedepunkt 250 bis 255° mit überschüssigem Brom, sehr langsames Verdunstenlassen der ätherischen Lösung des Rohproducts und Krystallisirenlassen der gewonnenen durchsichtigen, gut ausgebildeten, meistens verzwillingten rhombischen Tafeln aus Alkohol wurden flache, bei 110° schmelzende Prismen erhalten, deren Bromgehalt einem *Dibromtetraäthylbenzol* entsprach. — Die

Mutterlauge von dem oben beschriebenen tetraäthylbenzolmonosulfos. Baryum lieferte noch zwei fast gleich leicht lösliche sulfos. Baryumsalze, deren eines in seideglänzenden Blättchen krystallisirte und den Baryumgehalt des tetraäthylbenzolmonosulfos. Baryums zeigte, während das zweite Salz amorph war. Zur Trennung beider Salze wurden die durch Auskrystallisiren erhaltenen Gemische beider wiederholt mit Wasser behandelt, die Lösungen wieder krystallisiren lassen, die Krystalle wieder mit Wasser behandelt u. s. w. Dabei ging das blätterige Salz vor dem amorphen in Lösung. Eine bequemere Trennungsmethode durch die Kupfer-, Cadmium- oder Natriumsalze der Säuren liefs sich nicht auffinden. Aus dem Gemenge der Natriumsalze der beiden Säuren wurde zwischen 223 und 246° siedender Kohlenwasserstoff gewonnen, wonach Galle annimmt, dafs das amorphe Baryumsalz von *Triäthylbenzol* derivire. — *Hexaäthylbenzol*, $C_{18}H_{30}$, krystallisirt aus Alkohol sehr schön in langen farblosen, sehr leicht nach den Prismenflächen spaltbaren monoklinen Prismen, die schwach aromatisch riechen, sich sehr leicht in Aether, leicht in heifsem, viel weniger leicht in kaltem Alkohol, etwas schwer in Eisessig lösen. Der Körper schmilzt bei 126° und siedet bei 292° (corrigirt 305°). Galle hält dieses Hexaäthylbenzol für identisch mit dem von Albright, Margan und Woolworth (1) nach der Friedel-Crafts'schen Methode erhaltenen, dessen Siedepunkt und Schmelzpunkt Jene zu 286° beziehungsweise 123° angaben. Das Hexaäthylbenzol wird von erwärmter rauchender Schwefelsäure glatt gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten völlig unverändert zum Theil wieder aus, während der Rest erst durch Wasser völlig gefällt wird. Rauchende Salpetersäure zerstört den Kohlenwasserstoff. Ein Gemisch von 1 Mol. rauchender Salpetersäure und 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Hexaäthylbenzol in einen aus Weingeist gut in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 142° krystallisirenden Körper, dessen schwacher Moschusgeruch beim Erwärmen stark hervortritt. Nach seinem Stickstoffgehalt

(1) JB. f. 1878, 405.

zu urtheilen ist er *Dinitrotetraäthylbenzol*. Bei der Einwirkung von Brom auf ein trockenes Gemenge von Hexaäthylbenzol und Jod entsteht innerhalb von 24 Stunden ein aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 89 bis 91° mit dem Bromgehalte des *Dibromtetraäthylbenzols*. Beim Erhitzen von Hexaäthylbenzol mit Chloraluminium und Bromäthyl erfolgt tiefgehende Zersetzung unter lebhafter Bromwasserstoffentbindung. — Ein *Pentaäthylbenzolderivat* konnte durch Sulfuriren der zwischen dem Hexa- und Tetraäthylbenzol, nach mehrfacher Fractionirung gröfstentheils bei 270 bis 275°, siedenden Kohlenwasserstoffantheile und Abscheidung des Baryumsalzes nicht gewonnen werden. Pentaäthylbenzol war demnach entweder überhaupt nicht entstanden, oder es war durch die angewandte schwach rauchende warme Schwefelsäure zerstört worden. Auch durch Abkühlen jener Kohlenwasserstoffgemische konnte ein Pentaäthylbenzol nicht erhalten werden.

E. Renouf (1) hat Derivate des *Triphenylmethans* untersucht. Bei der Darstellung des *Paraleukanilins* nach der von O. Fischer (2) empfohlenen Methode aus p-Nitrobenzaldehyd und schwefels. Anilin wurde aufserdem noch eine geringe Menge einer anderen Base erhalten, deren Chlorhydrat leichter löslich ist wie das des Paraleukanilins, daher im Filtrate vom salzs. Salz aus dem rohen Condensationsproducte verbleibt. Ammoniak fällt daraus die Base, welche nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome aus Benzol in kleinen benzolhaltigen Kryställchen erhalten wird. Die Base ist farblos, wird aber an der Luft bald röthlich. Chloranil führt sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure in einen in der Nuance zwischen Fuchsin und Violett stehenden Farbstoff von geringer Färbekraft über. Das *Platindoppelsalz* dieser Base ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; durch Kochen der Lösungen wird es zersetzt. — Von *Paraleukanilinsalzen* wurde das schwefels. und das oxals., sowie das Chlorplatindoppelsalz krystallisirt erhalten. Das *schwefels. Salz* wird durch

(1) Ber. 1883, 1301. — (2) JB. f. 1882, 556.

kalte concentrirte Schwefelsäure aus einer alkoholischen Paraleukanilinlösung als krystallinische Masse erhalten, die sich im Säureüberschufs wieder löst und beim Umkrystallisiren aus Wasser schöne büschelige Nadelaggregate liefert, sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löst. Das *oxals. Salz* stellt kleine kurze, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Prismen dar. Beide Salze zersetzen sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Das *Chlorplatindoppelsalz* krystallisirt aus lauwarmem Wasser in rosettenförmig gruppirten, dicken, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslichen Nadeln. — *Benzoylparaleukanilin* wird erhalten, wenn eine Benzollösung von Paraleukanilin mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt, der Niederschlag mit Aether gewaschen, durch Ausziehen mit Wasser von beigemengtem salzs. Paraleukanilin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen schönen farblosen Nädelchen sind in Wasser, Aether und Benzol kaum löslich und schmelzen bei 149°. Der Körper ist sehr beständig. — Wurde trockenes Paraleukanilin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht, so fällte Wasser *Triacetylparaleukanilin*, $C_{19}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$, aus, welches aus Essigsäure in schönen, schwach rosa gefärbten, dünnen Tafeln krystallisirt und bei 177° schmilzt. — Folgende *Leukanilinderivate* wurden dargestellt. *Triacetylleukanilin*, $C_{20}H_{19}N_3(C_2H_3O)_3$, wurde aus dem aus Diamantfuchsin des Handels durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltenen Leukanilin, welches durch Umkrystallisiren des salzs. Salzes und Wiederausfällen gereinigt und im Wasserstoffstrome getrocknet worden war, durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler mit Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Wasser erhalten. Aus Essigsäure krystallisirt die Acetylverbindung nach längerem Stehen in schwach rosa gefärbten, büschelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. *Tetraacetylrosanilin*, $C_{28}H_{29}N_3O_5$, wurde durch zweistündiges Kochen von 10 g krystallisirtem Rosanilin aus Diamantfuchsin mit 50 g Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler und Eingiefsen in Wasser als rothes Harz erhalten, das nicht krystallisirt werden konnte. Es schmilzt bei 153 bis 155°.

[illegible] –NHC_6H_4–C≡
[illegible] bei. —
[illegible] Eisessig gelöst und
[illegible] gesetzt wird.
[illegible] ge-
[illegible] isirt,
[illegible] zwies
[illegible] Triacetyl-
[illegible] nadie
[illegible] in
[illegible] morphe
[illegible] Pyra-
[illegible] Condensation
[illegible] von O.
[illegible] Ver-
[illegible] methan
[illegible] unter
[illegible] dem
[illegible] Nitrokörper
[illegible] reduciren.
[illegible] $C_{19}H_{19}N_3$.
[illegible] strahlig
[illegible] leicht, in
[illegible] Krystallwasser-
[illegible] $C_{19}H_{19}N_3$,
[illegible] Kry-
[illegible] salz
[illegible] sehr leicht in
[illegible] Salz ist
[illegible] schwefels.
[illegible] farb-
[illegible] in Alkohol
[illegible] dieses Triamido-
[illegible] Lösung mit Essig-
[illegible]

[illegible] 1880, 563.

säure und Chloranil tritt nur eine sehr schwache gelblichbraune Farbenreaction ein. Beim Erhitzen mit Arsensäure auf 150° entsteht ein brauner *Farbstoff*. Beim Kochen der Leukobase mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse entsteht eine *Acetylverbindung*, die aus verdünnter Essigsäure in schönen Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen der Leukobase und der Nitroleukobase mit überschüssigem Jodmethyl in Methylalkohollösung auf 100° entstanden Producte, welche beziehungsweise ganz den aus der Leukobase und der Nitroleukobase aus o-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen *Jodmethylaten* glichen. Die beiden aus den Nitroleukobasen erhaltenen Jodmethylate sind amorph, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und liefern bei gelindem Erhitzen Jodmethyl sowie einen *grünen Farbstoff*, wahrscheinlich *Orthonitrobittermandelölgrün*. Durch Entjoduug mit Silberoxyd und Versetzen der erhaltenen Producte mit Salzsäure und Platinchlorid lieferten beide Jodmethylate ein hellgelbes amorphes *Chlorplatindoppelsalz*, welches in Alkohol leicht löslich war. Auch die Jodmethylate der beiden durch Reduction aus den Nitroleukobasen erhaltenen Basen zeigten ein identisches Verhalten. Dieselben sind amorphe gelblichrothe Massen, in Alkohol sehr leicht löslich. Nach der Entjodung wurden daraus Platinsalze, $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2 . 3\,PtCl_4$, erhalten, die hellgelb, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. — Durch 30- bis 40stündiges Erhitzen von *Salicylaldehyd* (6 g) mit schwefels. *Anilin* (14 g) und Chlorzink (10 g) auf 110 bis 120°, Lösen des Productes in sehr verdünnter Schwefelsäure, Abdestilliren mit Wasserdampf, Alkalischmachen der rückständigen Lösung mit kohlens. Natrium, abermalige Destillation mit Wasserdampf, Extrahiren des Rückstandes mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren wurde ein röthlichgelbes Harz gewonnen, welches aus Benzol umkrystallisirt röthlichgelbe krystallbenzolhaltige Nadeln $C_{19}H_{18}N_2O . C_6H_6$ lieferte. Für die Reaction stellt Renouf die Gleichung auf : $C_6H_4(OH)COH + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{19}H_{18}N_2O + H_2O$. Die Salze der Base krystallisiren sehr schwer. Die durch Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entstehende *Acetylverbindung* krystallisirt aus

verdünnter Essigsäure in röthlichweifsen Nadeln. Ein *Triamidotriphenylmethan* konnte aus dem aus Salicylaldehyd gewonnenen Condensationsproducte nicht erhalten werden. Versucht wurde das Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° und die Behandlung mit Chlorzink-Ammoniak.

W. Hemilian (1) berichtete über *Diphenyl-p-xylylmethan* ($C_{21}H_{20}$) und dessen Oxydationsproducte. Zur Darstellung desselben wurde *Benzhydrol* in überschüssigem *p-Xylol* gelöst und mit Phosphorsäureanhydrid vier Stunden lang auf dem Siedepunkte des p-Xylols gehalten. Das aus der Reactionsmasse mit Wasser abgeschiedene und mit Natronlauge behandelte Oel wurde destillirt, das über 360° destillirende hellgelbe, krystallinisch erstarrende Oel wiederholt aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Aus Aether krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Körper in grofsen glänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 92°, die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sehr leicht lösen. Wulf erkannte die Krystalle als monosymmetrisch und fand die Combinationsformen $+P$, ∞P, $0P$, $\infty P \infty$, mit dem Axenverhältnifs $\grave{a} : \bar{b} : c = 0{,}91039 : 1 : 0{,}20248$, dem Neigungswinkel $\grave{a} : c = 60^{0}06'30''$ und dem Prismenwinkel 76°34′. Krystallinische *Brom-* und *Nitroderivate* des Kohlenwasserstoffes liefsen sich nicht gewinnen. Die mit rauchender Salpetersäure entstehenden und mit Wasser ausgefällten Nitroverbindungen stellen weifse Flocken vor, die bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure ein Product liefern, welches bei der Behandlung in Lösung mit Zinkstaub einen intensiv rothen, fuchsinähnlichen Farbstoff giebt. — Alkalische Kaliumpermanganatlösung greift das Diphenyl-p-xylylmethan selbst in der Siedehitze nicht an, verdünnte kochende Salpetersäure liefert hauptsächlich harzige Producte, Chromsäure und übermangans. Kalium in Eisessiglösung oxydiren den Kohlenwasserstoff zum gröfsten Theile zu Kohlensäure und Wasser. Als *Diphenyl-p-xylylmethan* (5 g) mit Kaliumdichromat (20 g) und Schwefelsäure (28 g, mit 1,5 Vol. Wasser verdünnt) 15 bis

(1) Ber. 1883, 2360.

16 Stunden am Rückflufskühler gekocht wurden, resultirte eine obenauf schwimmende dunkle harzartige Masse, welche mit Wasser gewaschen und mit concentrirter Sodalösung ausgekocht wurde. Der beträchtliche unlösliche Theil der Masse lieferte beim Krystallisiren aus Alkohol grofse, glänzende, prismatische Krystalle, die schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, Aether und Eisessig löslich, in wässerigen Alkalien selbst in der Kochhitze unlöslich waren. Der Schmelzpunkt ist 179°, oberhalb 360° sublimirt der Körper unverändert. Hemilian erkannte diesen Körper als *Methyldiphenylphtalid,* $(C_6H_5)_2=C=[-O-CO-C_6H_3(CH_3)-]$. Beim Kochen mit concentrirter alkoholischer Natronlauge geht es in Lösung, unter Bildung von *methyltriphenylcarbinol-o-carbons. Natrium*, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_3(CH_3)COONa$, welches beim Verdunsten des Alkohols als weifse, krystallinische, in Wasser lösliche Masse hinterbleibt. Die freie Säure daraus abzuscheiden gelang nicht, denn sowohl beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit Salzsäure, als auch bei längerem Kochen derselben wurde wieder Methyldiphenylphtalid erhalten, in letzterem Falle in geringerer Menge. Beim Kochen des Salzes in alkalischer wässeriger Lösung mit Zinkstaub geht es in *methyltriphenylmethancarbons. Natrium* über. Die erkaltete Lösung erstarrt fast vollständig zu einer Masse dünner blätteriger Krystalle des Natriumsalzes, die in Natronlauge ziemlich schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die daraus in wässeriger Lösung mit Salzsäure abgeschiedene freie *Säure*, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(CH_3)COOH$, bildet nach dem Krystallisiren aus Aetheralkohol grofse, tafelförmige, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 217°, die unzersetzt destillirt werden können. Der Körper ist eine starke einbasische Säure, deren schön krystallisirende Salze meistens in Wasser unlöslich sind. Das *Baryumsalz* ($+ 4 H_2O$) wurde aus kochendem 70 procentigem Alkohol in grofsen farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser fast unlöslich sind. Das *Silbersalz*, $C_{21}H_{17}AgO_2$, ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher krystallinischer Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das bei 110° getrock-

nete Salz ist stark elektrisch und zerstäubt beim Umrühren mit einem Glasstabe nach allen Seiten. Das *Calcium-, Magnesium-* und *Kupfersalz* sind krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge. Erwärmt man eine Lösung der Methyltriphenylmethancarbonsäure in Eisessig wenige Minuten mit Chromsäure, so geht die Säure glatt in Methyldiphenylphtalid über. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, nach kurzem Erwärmen resultirt eine durchsichtige grüngelbe Lösung, die beim Eingiefsen in Wasser eine gelbe Masse ausscheidet. Die gewaschene, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz stellt hellgelbe, tafelförmige, glänzende Krystalle vor. Sie sind *Methylphenylanthranol*, $(CH_3)C_6H_3=[-C(C_6H_5)-C_6H_4-C(OH)-]$, und schmelzen bei 156 bis 157°. Bei circa 130° werden sie bereits dunkelbraun, beim Trocknen bei 110° gehen sie in eine rothbraune, harzige Masse über, wobei eine Gewichtszunahme erfolgt. In Aether, siedendem Alkohol und Eisessig ist der Körper löslich, in kalten kohlens. Alkalien und in Alkalien unlöslich, beim Kochen dagegen in letzteren mit hochgelber Farbe löslich. Säuren fällen ihn wieder in hellgelben Flocken aus. Bei der Oxydation desselben mit Kaliumdichromat in Eisessiglösung wurde eine durch Wasser in weifsen Flocken fällbare Substanz gewonnen, die zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt farblose rhombische Täfelchen mit starkem Perlmutterglanz lieferte. Dieser Körper ist *Methylphenyloxyanthranol*, $(CH_3)C_6H_3=[-C(OH)C_6H_5, C_6H_4-CO-]$, welches unverändert bei 195° schmilzt, sich leicht in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig, in Alkalien selbst beim Kochen nicht löst. Mit Alkali geschmolzen wird es roth, ohne sich zu lösen. Die intensiv purpurrothe Lösung in Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelviolett, Wasser fällt dann dunkelbraune Flocken. Das Methylphenyloxyanthranol geht beim Kochen in Eisessiglösung mit Zinkstaub leicht wieder in das Methylphenylanthranol über. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig; bei andauerndem Kochen mit viel Chromsäure wird ein Theil völlig verbrannt, während der gröfsere Rest unverändert bleibt. Wird fein zer-

riebenes Methylphenylanthranol mit überschüssigem Zinkstaub destillirt, das Destillat in heifsem Eisessig gelöst und Wasser hinzugefügt, so werden beim Erkalten gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Behandeln mit Thierkohle in alkoholischer Lösung die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}$ des *Methylphenylanthracens*, $(CH_3)C_6H_3{=}[-C(C_6H_5)-C_6H_4-CH-]$, haben. Aus Alkohol oder Eisessig scheidet sich die Substanz in schönen, gelben, spiefsartigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen aus, von starkem Glanze und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen. Der Schmelzpunkt ist 119°. Verdünnte ätherische und alkoholische Lösungen fluoresciren stark grünblau. Die *Pikrinsäureverbindung* wird aus der Benzollösung durch Verdunsten in dunkelrothen Krystallen gewonnen. In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylphenylanthracen zu in Wasser löslichen Sulfosäuren. Beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig liefert es glatt Methylphenyloxyanthranol. Durch Destillation des obigen *methyltriphenylmethancarbons. Baryums* mit überschüssigem Barymhydrat entsteht in reichlicher Menge *Methyltriphenylmethan*, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4(CH_3)$, welches aus Alkohol beim Verdunsten des letzteren in langen, dünnen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt ist 62°, der Siedepunkt über 360°. Der Kohlenwasserstoff ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich und zeigt in den verdünnten Lösungen sehr starke bläuliche Fluorescenz. Beim Zerreiben strahlen die trockenen Krystalle ein intensiv blaues Licht aus. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, liefert mit *Brom* unkrystallinische *Substitutionsproducte*, mit Schwefelsäure in Wasser lösliche *Sulfosäuren*. Durch Lösen in kalter rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser wurden weifse Flocken von *Nitroderivaten* erhalten, die durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung und nachfolgende Reduction mit Zinkstaub in einen fuchsinähnlichen rothen Farbstoff übergingen. Der Kohlenwasserstoff liefert bei andauerndem Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine feste, harzähnliche Masse, die sich in kochender Sodalösung zum

größten Theile löst. Salzsäure fällt daraus weiße Flocken, die aus Alkohol krystallisirt bei 160 bis 162° schmelzen und feine rhombische Blättchen darstellen, von der Zusammensetzung einer *Triphenylcarbinolcarbonsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4COOH$. Hemilian nimmt in der aus Methyldiphenylphtalid erhaltenen *Methyltriphenylmethancarbonsäure* die Methylgruppe als in Metastellung zum Methanreste an, ebenso in dem aus jener gewonnenen Methyltriphenylmethan. — Der in Sodalösung lösliche Theil des oben erwähnten harzigen Oxydationsproductes des Diphenyl-p-xylylmethans mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wurde nach dem Kochen mit Thierkohle durch Salzsäure gefällt und aus Eisessig fractionirt krystallisirt, wobei zwei Säuren erhalten wurden. Die davon am schwersten in Eisessig lösliche, die *Methyltriphenylcarbinol-m-carbonsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_3(CH_3)COOH$, wurde in kleinen blätterigen Krystallen erhalten, welche durch Ueberführen in das Baryumsalz und Zersetzen des letzteren nach dem Umkrystallisiren, sowie Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure aus Alkohol weiter gereinigt wurden. Die Säure ist selbst in kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwer, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol fast nicht löslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 250 bis 255°, wobei ein gelbes amorphes Condensationsproduct resultirt, das auch unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure zu entstehen scheint. Die Salze der Säure sind krystallinisch, in Wasser meistens unlöslich. Das aus 70 procentigem Alkohol umkrystallisirte *Baryumsalz* bildet derbe, in Wasser fast unlösliche, krystallwasserhaltige Nadeln, das ebenso erhaltene *Calciumsalz* in Wasser sehr schwer lösliche, feine dünne Nadeln, die Krystallwasser enthalten. Das sehr unbeständige *Silbersalz* ist ein weißer unlöslicher Niederschlag, der sich schon unter der Fällflüssigkeit sehr schnell schwärzt. Natriumamalgam und Zinkstaub in alkalischer siedender Lösung zersetzen die Säure nicht. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und theilweise auch bei langem Kochen mit Eisessig liefert sie eine *Acetylverbindung*. Die Eisessigmutterlauge von der Methyltriphenylcarbinol-m-carbonsäure liefert nach dem Eindampfen beim Erkalten

feine, lange, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. In ganz reinem Zustande wird dieser Körper, die *Triphenylmethananhydrocarbonsäure*, $(C_6H_5)_2=C=[-C_6H_3(COOH)-CO-O-]$, beim Erwärmen der Methyltriphenylmethancarbonsäure, der Methyltriphenylcarbinol-m-carbonsäure und des Methyldiphenylphtalids mit überschüssiger alkalischer Lösung von übermangans. Kalium erhalten. Das unverändert gebliebene Permanganat wird danach durch Alkohol zerstört, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure ist 244 bis 246°, die Destillation erfolgt bei hoher Temperatur. In Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht löslich, aus letzterem krystallisirt sie in feinen seideglänzenden Nadeln oder derben durchsichtigen Tafeln. Sie ist einbasisch, ihre Salze lösen sich gröfstentheils in Wasser. Das *Baryum-* und das *Calciumsalz* werden beim Eindampfen ihrer Lösungen als undeutlich krystallinische weifse Krusten erhalten. Das *Silbersalz* bildet nach dem Umkrystallisiren aus 50 procentigem heifsem Alkohol feine, nadelige, am Lichte schwarz werdende Krystalle. Bei der Destillation der Anhydrocarbonsäure mit Baryumhydrat entstanden Benzol und Benzophenon, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kaliumhydrat unter allmählicher Steigerung der Temperatur dagegen Terephtalsäure, Benzoësäure und Benzophenon. Durch anhaltendes Kochen der Triphenylmethananhydrocarbonsäure in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, Fällen des Filtrates mit Salzsäure und Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlages aus kochendem Eisessig wurde *Triphenylmethandicarbonsäure*, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(COOH)_2$, in feinen, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslichen, unzersetzt bei 278 bis 280° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Salze dieser Säure sind meistens in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* (+ 5 H_2O) und das *Calciumsalz* krystallisiren in feinen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *Silbersalz* ist amorph, in Wasser und Alkohol fast unlöslich und schwärzt sich am Lichte. Bei der Destillation mit Baryumhydrat liefert diese Säure nur *Triphenylmethan*. Durch Oxydation wird sie in Triphenylmethananhydrocarbonsäure zurück-

verwandelt, am schnellsten beim Erwärmen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Triphenylmethandicarbonsäure in der Kälte mit grüngelber Farbe, die bei vorsichtigem und sehr allmählichem Erwärmen in Smaragdgrün, Indigoblau, Violett und zuletzt in intensives Purpurroth übergeht. Wasser fällt jetzt amorphe, dunkelbraune Flocken.

R. Anschütz und F. Eltzbacher (1) gewannen durch Reaction von unsymmetrischem *Tetrabromäthan* mit Benzol und Chloraluminium beträchtliche Mengen von „unsymmetrischem" *Tetraphenyläthan*. Dasselbe kommt in seinen Eigenschaften: Sublimirbarkeit, Löslichkeit in Alkohol und Benzol, Schmelzpunkt (209°), dem bekannten Tetraphenyläthan nahe. Für die Bildung jenes Kohlenwasserstoffes stellen Dieselben folgende Gleichung auf: $CH_2BrCBr_3 + 4\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)C(C_6H_5)_3 + 4\,HBr$.

R. Anschütz liefs in Gemeinschaft mit J. Klein (2) auf in Benzol gelöstes *Stilbenbromid* Chlor- nnd Bromaluminium einwirken. Das dabei erhaltene *Tetraphenyläthan* erwies sich als identisch mit dem obigen „unsymmetrischen" und mit einem aus *β-Benzpinakolin* erhaltenen. Alle drei Präparate krystallisiren aus Benzol in monosymmetrischen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Für die Bildungsweisen aus Stilbenbromid stellt Anschütz folgende Gleichung auf: $C_6H_5{-}CHBr{-}CHBr{-}C_6H_5 + 2\,C_6H_6 = C(C_6H_5)_3{-}CH_2{-}C_6H_5 + 2\,HBr$.

Nach H. Schiff (3) wirkt im Kohlensäurestrome destillirtes, von niedriger siedenden Beimengungen befreites *Terpentinöl*, welches ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt und mit fuchsinschwefliger Säure (4) nach kürzerer Zeit keine oder nur eine sehr schwache violettrothe Färbung liefert, nach mehrwöchentlichem Stehen im zerstreuten Lichte bei Luftzutritt energisch auf jene Reagentien ein, ohne dafs die Reaction mit

(1) Ber. 1883, 1435. — (2) Ber. 1883, 2377. — (3) Ber. 1883, 2010. — (4) Vgl. JB. f. 1867, 505; f. 1881, 1205.

dem Fuchsinpräparate auf lose gebundenen Sauerstoff zurückgeführt werden könnte, da auch bei einigem Kochen das Terpentinöl jene Fähigkeit behält. Dem mit diesen Eigenschaften behafteten Bestandtheile des der Luft und dem Lichte ausgesetzten Terpentinöles legt Schiff Aldehydnatur bei. Der Körper ist bei 160° nur wenig flüchtig. Auch viele andere *Terebene* enthalten ihn, namentlich *Citronenöl*. Die mit saurem schwefligs. Natrium abgeschiedene Verbindung bildete ein dickes gelbliches Oel, das bei gewöhnlichem Druck sich nicht destilliren liefs. Sie riecht stark, ist in Wasser fast unlöslich, reducirt stark ammoniakalische Silberlösung und färbt fuchsinschweflige Säure tief blauviolett; mit gröfseren Mengen des Aldehyds entsteht eine kupferglänzende Verbindung. Jener Körper verändert sich leicht an der Luft und liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 50 bis 60° eine weifse feste Säure, die weder Camphersäure noch Abietinsäure zu sein scheint. Der Aldehyd verbindet sich mit Ammoniak und mit Anilin, mit letzterem zu einem farblosen, krystallinischen Körper. Die Natriumdisulfitverbindung ist ziemlich leicht löslich; krystallinisch wurde sie bisher nicht erhalten. Die Zusammensetzung der durch verdünnte Salzsäure von überschüssigem Anilin befreiten *Anilinverbindung* entsprach annähernd der Formel $C_{10}H_{16}(C_6H_5N)O_2 = C_{16}H_{21}NO_2$, wonach der aldehydartige Körper selbst ein *Aldehyd* $C_{10}H_{16}O_3$ oder eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$ sein könnte. Die neutralisirte Lösung des rohen Körpers in Natriumdisulfitlösung gab, nach dem Ausziehen des Aldehyds durch Aether, mit Salzsäure reichlichen Niederschlag einer in Wasser leicht löslichen und durch Salzsäure daraus als gelbes Pulver abscheidbaren *Säure*.

P. Orlow (1) hat französisches rechtsdrehendes *Terpentinöl* (3 g) aus Pinus maritima, welches nach dem Destilliren über Natrium bei 156 bis 158° siedete, mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (10 g) und rothem Phosphor (0,5 g) in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren zunächst 24 Stun-

(1) Ber. 1883, 799 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 24 (Corresp.).

den lang auf 150°, dann nach dem Oeffnen der Röhren noch ebenso lange auf 260 bis 275° erhitzt. Das erhaltene ölige Product siedete bei der Fractionirung gröfstentheils von 155 bis 167°; es war ein Gemisch *isomerer Kohlenwasserstoffe* $C_{10}H_{20}$, wie sich aus der Analyse, der Dampfdichte und dem spec. Gewichte der drei Fractionen 155 bis 160°, 160 bis 162° und 162 bis 167° ergab. Sulfosäuren, Nitroproducte und Bromadditionsproducte konnten aus diesen Fractionen nicht gewonnen werden. Bei der Oxydation gingen jene Kohlenwasserstoffe fast vollständig in Kohlensäure und Wasser über. Neben jenen Kohlenwasserstoffen war auch etwas Toluol und Isoxylol entstanden. — Das bei gleicher Behandlung von *Cymol* erhaltene Rohproduct siedete der Hauptmenge nach von 105 bis 115°; es war Toluol entstanden. Das Cymol war demnach bei dem Versuche, es zu hydrogenisiren, zerfallen. Neben Toluol wurde *Hydrotoluol* und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff gebildet.

P. Maissen (1) gelang die Darstellung von *Additionsproducten* einiger *Terpene* mit den Elementen je eines Moleküles *Nitrosylchlorid* und *Salpetersäure*. Ihre Constitution konnte nicht erforscht werden, Eigenschaften und Darstellungsmethoden wurden untersucht. Da die aus den, aus *Kümmelöl*, *Citronenöl* und *Orangenöl* gewonnenen, reinen Terpenen erhaltenen Producte sich als identisch erwiesen und da auch die Darstellung die gleiche war, so soll hier nur das aus Kümmelöl erhaltene Derivat besprochen werden. Zu seiner Herstellung wurde Kümmelöl (50 g) mit Salzsäuregas gesättigt, dazu Eisessig (30 g) gefügt und unter starker Kühlung ein Gemisch von Amylnitrit (70 g) mit Salpetersäure (35 g) von 1,40 spec. Gewicht. Die resultirenden weifsen Krystalle vermehren sich auf Alkoholzusatz. Der neue Körper ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. Er wird durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen kleinen harten Kryställchen schmelzen unter Zersetzung mit Ausstofsen nitroser Dämpfe bei 114 bis 115°. Ihre Zusammensetzung entspricht

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 99.

der Formel $C_{10}H_{16}(NOCl)NO_3H$, ebenso die der aus Citronen- resp. Orangenöl erhaltene Verbindung. Unter der Einwirkung verschiedener Reagentien zersetzen sich die drei Körper mit der gröfsten Leichtigkeit, wobei harzige dunkel gefärbte Producte entstehen, aus denen keine analysirbare Substanz abgeschieden werden konnte.

J. Remsen (1) veröffentlichte Versuche von W. J. Comstock über die Oxydation von α- und *β-Naphtalinmonosulfosäure-Amid.* Vom α-Derivat wurden 10 g in neutraler Lösung mit 48 g übermangans. Kalium und 1 Liter Wasser etwa zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit wurde auf etwa 250 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm *Phtalsäure* auf. Die rückständige Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol erschöpft, wobei *α-Sulfophtalsäure* in Lösung ging. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich; rein wurde sie nicht erhalten. Ihr neutrales *Baryumsalz*, $[C_6H_3(SO_3)(CO_2)_2]_2Ba_3 . 8H_2O$, ist in kochendem Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. Das secundäre *Bleisalz*, $C_6H_3(SO_3{-}Pb{-}OOC, COOH) . 1{,}5H_2O$, scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in Flocken aus, die bald sich in kleine prismatische Krystalle verwandeln. Wurde derselbe Oxydationsversuch mit nur 1½ Litern Wasser unter Zusatz von 8 g Aetzkali ausgeführt, so war nach etwa 36 Stunden die Einwirkung beendet und es resultirte Phtalsäure neben wenig α-Sulfophtalsäure, keine Sulfoaminphtalsäure. Bei Anwendung von 9 g α-Sulfoamid auf 1350 ccm Wasser, 7 g Kaliumhydrat und 40 g übermangans. Kalium war in 12 Stunden die Reduction des letzteren beendet. Aus der auf etwa ⅛ ihres Volums eingedampften Lösung schied Salzsäure *saures α-sulfoaminphtals. Kalium* $C_6H_3(SO_2NH_2, COOH, COOK)$ aus, welches bei 160° ein Mol. Wasser verliert. Das aus demselben durch Versetzen in wässeriger Lösung mit Silbernitrat erhaltene *Silbersalz*, $C_6H_3(SO_2NH_2, COOH, COOAg)$, kann aus heifser Lösung in Wasser.

(1) Am. Chem. J. 5, 106.

oder verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden. — β-Naphtalinmonosulfosäureamid (10 g) gab beim Kochen mit 2 Litern Wasser, 7 g Kaliumhydrat und 48 g übermangans. Kalium und Ansäuern der auf etwa 250 ccm eingedampften Lösung mit Salzsäure Krystalle von saurem *β-sulfophtals. Kalium*, C_6H_3 $(SO_3K, COOK, COOH) . 2 H_2O$, welches in Wasser sehr leicht, in kaltem und heifsem Alkohol fast nicht löslich ist. Aus dem Filtrat extrahirte Aether eine kleine Menge Phtalsäure. Aus dem sauren β-sulfophtals. Kalium ein krystallisirtes neutrales Salz zu erhalten, gelang nicht. Als 24 g β-Naphtalinmonosulfoamid mit 4 Litern Wasser, 16 g Aetzkali und 108 g übermangans. Kalium gekocht wurden, war die Reduction des letzteren nach etwa 12 Stunden völlig beendigt. Es wurde auf dem beim vorigen Versuche eingehaltenen Wege *saures β-sulfoaminphtals. Kalium* $C_6H_3(SO_2NH_2, COOH, COOK) . 2,5 H_2O$ erhalten, welches in strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es ist hell strohgelb, leicht in Wasser löslich. Phtalsäure wurde nur in geringer Menge gewonnen. Die Ausbeute an Sufoaminsäuren scheint in der α- und β-Reihe am besten zu sein, wenn kein Ueberschufs an übermangans. Kalium über die von der Theorie für die Umwandlung der Sulfoamide in die substituirten Phtalsäuren geforderte Menge angewandt wird.

In einer Abhandlung über *Naphtalinhydrüre* führen C. Gräbe und Ph. A. Guye (1) den Umstand, dafs Agrestini (2) bei Versuchen, das *Naphtalintetrahydrür* nach Gräbe's (3) Methode darzustellen, statt dessen ein Gemenge von Naphtalin mit *Naphtalinhexahydrür* erhielt, auf Temperaturdifferenzen bei der Reaction zurück. Die früher angegebene Temperatur von 220 bis 240° war nicht die der Masse selbst, sondern diejenige des Luftbades, während die Reactionsmasse nur auf 210 bis 225° kam. Die Dauer des Erhitzens war 7 bis 8 Stunden. Freies Jod trat dabei nie auf, Hexahydrür nur in sehr geringer Menge. Reines Tetrahydrür veränderte sich auch bei 7stündigem Er-

(1) Ber. 1883, 3028. — (2) JB. f. 1882, 428. — (3) JB. f. 1872, 355, 421.

hitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 215 bis 225° nicht weiter. An der Luft wird es durch Aufnahme von Sauerstoff verändert, so dafs bei späterer Destillation nach dem Abtreiben des unveränderten Tetrahydrürs Wasserabspaltung erfolgt und ein sauerstoffhaltiges Harz zurückbleibt, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt ein nicht erstarrendes, dickes, fast farbloses Oel bildet. Die Angabe Gräbe's (a. a. O.), dafs das Naphtalintetrahydrür sich leicht mit *Pikrinsäure* verbinde, beruht nach Seiner jetzigen Mittheilung auf einem Druckfehler, indem „leicht" statt das Wortes „nicht" gesetzt wurde. Auch die *Sulfosäure* des Naphtalintetrahydrürs wurde nochmals dargestellt. Erwärmt man das Tetrahydrür mit 3 bis 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure etwa 3 Stunden lang auf 40°, so entsteht vorwiegend die *Mono-*, bei 100° dagegen auch Disulfosäure. Erstere bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{11}SO_3Na . H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in Tafeln. Das *Baryumsalz* (+ $1^1/_2 H_2O$) krystallisirt in Tafeln, die leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol löslich sind. — Zur Darstellung des *Naphtalinhexahydrürs*, $C_{10}H_{14}$, erhitzt man zweckmäfsig 6,7 g Naphtalin mit 3 g rothem Phosphor und 9 bis 10 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° in zugeschmolzenen Röhren 8 bis 10 Stunden lang auf 240 bis 250°. Der Siedepunkt des Hexahydrürs wurde zu 199,5 bis 200° gefunden, während Agrestini 204 bis 205° (764 mm Barometerstand) angegeben hatte. Sein Präparat war wohl schon durch die Luft etwas oxydirt worden. — Ein *Naphtalindihydrür*, $C_{10}H_{10}$, direct aus Naphtalin, Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu gewinnen, gelang nicht. Dagegen wurde es abermals (1) durch Behandeln von Naphtalintetrahydrür mit Brom etwa (etwas mehr als 2 Atome) in Schwefelkohlenstofflösung und directe Destillation des so erhaltenen Bromürs oder Erwärmen desselben mit alkoholischer Kalilösung neben Naphtalin als bei 212° siedende

(1) Vgl. Gräbe, a. a. O.

Flüssigkeit vom Schmelzpunkt 8 bis 10° erhalten, die keine Pikrinsäureverbindung bildete.

P. Boessneck (1) gab einen geschichtlichen Ueberblick der über das *α-* und *β-Methylnaphtalin* erschienenen Abhandlungen.

C. Vincent und L. Roux (2) besprechen die beiden isomeren *Benzylnaphtaline* (3). Zu ihrer Darstellung erhitzt man Naphtalin (160 g) mit Benzylchlorid (80 g) und Chloraluminium (6 bis 8 g) zehn Minuten lang auf 80 bis 90°, giefst in Wasser, destillirt das Ausgefällte und krystallisirt aus siedendem Alkohol. Mittelst Sieben der verfilzten Krystalle, nach dem Zertheilen zwischen den Fingern, durch ein Drahtnetz trennt man die feinen Blätter des *α-Benzylnaphtalins* von dem *β*-Derivate. Die *α*-Verbindung ist in Benzol, Chloroform, Aether und siedendem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer (1 Thl. in 6 Thln. bei 15°) löslich. Der Schmelzpunkt ist 59°, der Siedepunkt 345°, die Dichte 1,165 bei 0°. — Um das *β-Benzylnaphtalin* zu erhalten, erhitzt man obiges Gemisch 1 Stunde lang unter zeitweiligem Zusatze von sehr wenig Chloraluminium auf 160° und krystallisirt das mit Wasser gefällte und destillirte Reactionsproduct wiederholt aus Alkohol um. Die so erhaltenen klinorhombischen Prismen lösen sich bei 15° in 44 Thln. Alkohol, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Sie schmelzen bei 55 bis 55,5°, sieden bei 345° und haben bei 0° das spec. Gewicht 1,176. — Beim Kochen mit Wasser und verdünnter Salpetersäure liefern die Benzylnaphtaline bei 75 resp. 81,5° schmelzendes *α-* und *β-Naphtylphenylketon*, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat Benzoësäure. Chromsäure in Eisessiglösung scheint sie gänzlich zu zerstören.

W. R. Hodgkinson und F. E. Matthews (4) untersuchten einige *Fluorenderivate*. Das bei 300 bis 310° siedende *Steinkohlentheerfluoren* enthält mehrere Isomere, die bei 113°, 118° und 124° schmelzen. Das bei 113° schmelzende *o-Phenylen-*

(1) Ber. 1883, 1546. — (2) Bull. soc. chim. [2] 40, [illegible]; Ber. 1883, 2517 (Ausz.). — (3) JB. f. 1873, 390; f. 1876, 422. — (4) Chem. Soc. J. 43, 163; Ber. 1883, 1102 (Ausz.).

methan wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, dann destillirt und aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt. Es fluorescirte jetzt fast nicht mehr. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig gab es nur *Diphenylenketon*, kein Chinon. Das durch Brom in Chloroformlösung daraus entstehende *α-Dibromfluoren*, $C_{13}H_8Br_2$, vom Schmelzpunkt 165° wurde aus heifsem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Um das *Monobromfluoren*, $C_{13}H_9Br$, zu erhalten, setzt man das Brom vorsichtig bei möglichst niedriger Temperatur zu. Nach häufigem Umkrystallisiren ist es rein und schmilzt dann bei 101 bis 102°. Das Dibromderivat geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in *Dibromdiphenylenketon*, $C_{13}H_6Br_2O$ (1), vom Schmelzpunkt 198° über, das Monobromid in *Monobromdiphenylenketon* vom Schmelzpunkt 104°. In Chloroformlösung liefert das Fluoren mit Chlorschwefelsäure zwei isomere *Monosulfosäuren*, welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat (bei etwas über 400°) zwei isomere mit Wasserdampf flüchtige *Phenole*, $C_{13}H_{10}O_3$ geben, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden können. Das in gröfserer Menge entstehende Phenol vom Schmelzpunkt 205° krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim Abkühlen auf 30 bis 35° aus, das andere, bei 180° schmelzende, erst in niedrigerer Temperatur. Wird Fluoren mit Kaliumhydrat geschmolzen, so resultirt ein bei 98° schmelzendes *Dioxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_2$, aus welchem bei der Destillation mit Zinkstaub *Diphenyl* entsteht. Beim Behandeln mit Chlor in Chloroformlösung liefert das Fluoren das bei 128° schmelzende, unzersetzt destillirende *α-Dichlorfluoren*. Bei erschöpfender Behandlung mit Chlor bildet sich das *Chlorid* $C_{13}H_3Cl_7$. Wird Chlor in siedendes Fluoren eingeleitet, so entsteht ein anderes *Chlorid*. Alkoholische Kalilösung und schmelzendes Aetzkali reagiren energisch mit den Chloriden des Fluorens, die entstehenden Producte sind noch zu untersuchen. Mit der berechneten Menge Chlorschwefelsäure liefert das *α*-Dibromfluoren in Chloroformlösung eine bei 142° schmelzende schön

(1) Vgl. J. Holm, in der folgenden Abhandlung.

krystallisirende *Dibromfluormonosulfosäure*. Das α-Dichlorfluoren liefert bei der Oxydation mit Chromsäure ein *Dichlordiphenylenketon* von hellgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 158°, das unzersetzt destillirt.

J. Holm (1) untersuchte, ob bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf *Fluoren* die Substitution in den beiden Phenolenen oder im Methylen erfolgt. Zur Entscheidung dieser Frage bediente Er sich der Oxydation der einschlägigen Producte. Das bei 166° schmelzende *Dibromfluoren* lieferte *α-Dibromdiphenylenketon (α-Dibromfluorenketon)*, $C_{12}H_6Br_2CO$, je nach den Bedingungen der Oxydation in zwei Modificationen. Wurde in Eisessiglösung genau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydirt, so entstand ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper, der aus Alkohol krystallisirt wurde. Er ist in Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 142,5°. Bei Anwendung eines geringen Chromsäureüberschusses entsteht die in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 197° krystallisirende andere Modification, die in Alkohol, Aether und warmem Benzol leicht löslich ist. Dieser bei 197° schmelzende Körper *(β-Dibromfluorenketon)* wird durch schmelzendes Aetzkali von 220° in *Dibromphenylbenzoësäure* $C_{12}H_7Br_2(COOH)$ übergeführt, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist und in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 212° krystallisirt. Ihr *Baryumsalz*, $(C_{12}H_7Br_2CO_2)_2Ba$, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Auch bei der Oxydation des *Tribromfluorens* entsteht das bei 197° schmelzende *β-Dibromdiphenylenketon*; in jenem ist also ein Atom Brom in das Methylen eingetreten, während die beiden anderen wie im Dibromfluoren in den Phenylenen enthalten sind. — Durch längeres Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Fluoren entsteht *Trichlorfluoren*, $C_{13}H_7Cl_3$, welches weifse, in Alkohol und Aether schwerlösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 147° bildet.

R. Anschütz und F. Eltzbacher (2) erhielten zu Folge einer vorläufigen Mittheilung bei der Einwirkung von Chlor-

(1) Ber. 1883, 1081; vgl. die vorhergehende Abhandl. — (2) Ber. 1883, 623.

aluminium auf in Benzol gelöstes *Acetylentetrabromid*, statt des erwarteten symmetrischen *Tetraphenyläthans*, *Anthracen*.

O. Henzold (1) gelangte zu einer neuen Bildungsweise des *Anthracens* durch Erhitzen von *Benzyläthyläther* mit Phosphorsäureanhydrid am Rückflußkühler. Es entwickelt sich bei dieser Reaction, die anfangs heftig verläuft, reichlich *Aethylengas*. Durch Destillation des Rohproductes resultirt eine halbfeste Masse, die durch Absaugen von unzersetztem Benzyläther und einem Oel befreit, wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, schließlich sublimirt und aus Benzol umkrystallisirt, reines Anthracen vom Schmelzpunkt 208° lieferte. Dasselbe konnte durch Oxydation in Anthrachinon vom richtigen Schmelzpunkt 273° übergeführt werden. Derselbe glaubt, daß bei obiger Bildungsweise des Anthracens das letztere aus zunächst entstandenem *Stilben* durch Oxydation entsteht, nach der Gleichung: $C_2H_2(C_6H_5)_2 + O = H_2O + C_2H_2(C_6H_4)_2$. Als Reductionsproduct des Phosphorsäureanhydrids tritt phosphorige Säure bei jener Reaction in reichlicher Menge auf.

G. Goldschmiedt und R. Wegscheider (2) haben *Pyrenderivate* untersucht. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in Chloroform bei Zimmertemperatur gestand das Ganze in Folge der Ausscheidung einer gelben krystallinischen Substanz. Diese wie auch die Lösung enthält ein Gemenge mehrerer Chlorderivate des Pyrens, welche schwer zu trennen sind. Die bis 200° schmelzenden Theile wurden aus Alkohol, die höher schmelzenden aus Chloroform und die höchst schmelzenden aus Xylol umkrystallisirt. Erhalten wurden ein Mono-, zwei Di-, ein Tri- und ein Tetrachlorpyren, letzteres als Hauptproduct bei mehr als $^3/_4$ stündigem Einleiten des Chlors. Um viel Monochlorpyren zu erhalten, darf man nur $^1/_4$ Stunde lang Chlor einleiten. Dichlorpyren entsteht immer nur in geringer Menge. Das *Monochlorpyren*, $C_{16}H_9Cl$, stellt goldgelbe, feine, flache, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 118

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 518. — (2) Monatsh. Chem. **4**, 237; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 666.

bis 119° vor. Es ist in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol sehr leicht, in Essigäther und Alkohol, in der Wärme auch in Petroleumäther, Amylalkohol und Eisessig leicht, in kaltem Eisessig ziemlich leicht löslich, in heifsem Methylalkohol löslich, in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper in der Hitze mit schön veilchenblauer Fluorescenz. Rauchende Salpetersäure löst beim Kochen unter Rothfärbung zum Theil, Wasser fällt dann ein Nitroderivat aus. *Pikrinsäure-Monochlorpyren*, $C_{16}H_9Cl.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet rothe, in heifsem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 177 bis 178°. Heifser Alkohol zersetzt die Verbindung, wenn nicht überschüssige Pikrinsäure zugegen ist. — *α-Dichlorpyren*, $C_{16}H_8Cl_2$, bildet schwefelgelbe, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 156°, die schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Aether, Chloroform, Benzol, Xylol, Petroleumäther, Essigäther und heifsem Eisessig leicht, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Methylalkohol sehr schwer, in Wasser nicht löslich sind. Die alkoholischen Lösungen zeigen blaue, die anderen grüne Fluorescenz. Eine Pikrinsäureverbindung des α-Dichlorpyrens liefs sich nicht erhalten. Stark erhitzte Schwefelsäure löst das α-Dichlorpyren mit intensiver veilchenblauer Fluorescenz. Beim Glühen mit Aetzkalk geht es in Pyren über. — Aufser dem α-Dichlorpyren schien noch ein anderes Dichlorderivat entstanden zu sein. Der betreffende Körper, der *β-Dichlorpyren* genannt wird, schmolz bei 194 bis 196°, war in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Chloroform etwas leichter löslich. Derselbe war noch nicht ganz rein. — *Trichlorpyren*, $C_{16}H_7Cl_3$, stellt dünne weifse Nadeln vor, die in der Hitze leicht in Xylol, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Chloroform, Amylalkohol und Petroleumäther, schwer in Aether, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Methyl- und Aethylalkohol, nicht in Wasser löslich sind. Auch die Lösung dieses Körpers in Schwefelsäure fluorescirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 256 bis 257°. — *Tetrachlorpyren*, $C_{16}H_6Cl_4$, bildet lange feine seideglänzende, blafsgelbe Nadeln. Sie sind in heifsem Xylol leicht, in heifsem

Benzol ziemlich leicht, in heifsem Amylalkohol ziemlich schwer, in Schwefelkohlenstoff, heifsem Essigäther, Eisessig und Chloroform, kaltem Benzol und Xylol schwer, in Petroleumäther, heifsem Methyl- und Aethylalkohol sowie Aether sehr schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auch in der Hitze fast nicht auf. Die Löslichkeit der Chlorpyrene sinkt mit steigendem Chlorgehalt. Der Schmelzpunkt des Tetrachlorpyrens liegt höher als 330°. — Durch Erwärmen von Pyren (10 g) mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Eingiefsen in Wasser, Neutralisiren mit kohlens. Blei, Zersetzen der kochenden Lösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrates, Neutralisiren mit kohlens. Kalium, Verdampfen zur Trockne und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol wurde pyrensulfos. Kalium in gelben Krusten erhalten. Aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt stellte es ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes hellgelbes Pulver dar, das sich bei 180° schwärzt. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Substanz entspricht annähernd der Formel $C_{16}H_8(SO_3K)_2$, es liegt also *pyrendisulfos. Kalium* vor. Durch Abdampfen einer wässerigen Lösung wurde ein Salz mit 2,5 Mol. Wasser erhalten. *Pyrendisulfos. Baryum*, $C_{16}H_8S_2O_6Ba \cdot 3{,}5\,H_2O$, hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in gelben, bei 250° sich schwärzenden Häuten. Das in gleicher Weise bereitete *Calciumsalz* enthält 2 Mol. Krystallwasser, die erst bei 130° völlig fortgehen. Ein Silbersalz konnte nicht gewonnen werden. — Beim Schmelzen von pyrendisulfos. Kalium unter verschiedenen Bedingungen mit Aetzkali liefs sich kein *Phenol* gewinnen. Bei längerer Einwirkung entstand Pyren; wurde dagegen die Schmelze nach Eintreten der Rothfärbung nur noch 5 Minuten weiter erhitzt und dann in überschüssige Schwefelsäure eingetragen, so entstand ein grünlichgelber krystallinischer Niederschlag von *pyrenmonosulfos. Kalium.* Diefs bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol mikroskopische Nadeln, die leicht in Weingeist, schwer in absolutem Alkohol löslich sind. Das Salz ($C_{16}H_9SO_3K$) krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Andere Producte liefsen sich aus den Schmelzen in nennenswerther

Menge nicht in reinem Zustande isoliren. — Als pyrendisulfos. Kalium (6 g) mit entwässertem Ferrocyankalium (8 g) und reinem Eisenpulver erhitzt wurde, destillirte neben etwas kohlens. Ammonium ein sofort erstarrendes Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol, Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Es wurde neben Pyren ein bei 149 bis 150° und ein über 300° schmelzender Körper erhalten, ersterer war *Pyrenmonocyanür*, $C_{16}H_9(CN)$. Dasselbe ist in der Kälte schon sehr leicht in Benzol und Chloroform, in der Wärme sehr leicht in Xylol, leicht in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Es krystallisirt in feinen weißen Nadeln. *Pikrinsäure-Pyrenmonocyanür* stellt ziegelrothe, bei 133 bis 134° schmelzende Nadeln vor, von der Formel $2\,C_{16}H_9(CN)\,.\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. In dem über 300° schmelzenden Theile der Rohcyanüre, welcher in geringer Menge vorhanden und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich war, war *Pyrendicyanür* $C_{16}H_8(CN)_2$ enthalten. — Durch Schmelzen des Monocyanürs mit Aetzkali und wenig Wasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, Lösen in Wasser und Ausfällen mit Schwefelsäure wurde *Pyrenmonocarbonsäure*, $C_{16}H_9(COOH)$, zunächst als voluminöser Niederschlag erhalten, der sodann durch zweimaliges Umlösen und Wiederausfällen mit Schwefelsäure sowie Umkrystallisiren aus Aetheralkohol gereinigt wurde. Die Verbindung schmilzt bei 267°, läſst sich vorsichtig sublimiren und löst sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in heiſsem absolutem Alkohol und Aether. Ihr *Baryumsalz* (+ 2,5 H_2O) bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver, das *Calciumsalz* (+ H_2O) krystallinische Blättchen, das *Silbersalz* einen gelblichen, bald schwarz werdenden Niederschlag. Ein *Aethyläther* konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Monocyanürhaltiges Pyrendicyanür gab durch Schmelzen mit Aetzkali und wenig Wasser, Fällen der Lösung der Schmelze in Wasser mit Salzsäure, Lösen in Ammoniak und Versetzen der eingedampften Lösung mit Chlorcalcium eine krystallinische gelbliche Fällung von pyrenmonocarbons. Calcium. Das Filtrat davon wurde mit Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet.

Derselbe schmolz erst oberhalb 300°, er stellte wohl unreine *Pyrendicarbonsäure* vor. Das *Calciumsalz* und *Baryumsalz* sind ziemlich leicht löslich.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (1) ist das durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Tribromanilin* entstehende Product, welches Losanitsch (2) als *Dibromdinitromethan* ansah, ein Gemenge von diesem und *Monobromdinitromethan* $CHBr(NO_2)_2$. Letzteres bildet mit alkoholischem Kali das von Losanitsch angeblich aus dem Dibromderivat entstehende Product $CKBr(NO_2)_2$, welches letztere auch keineswegs mit Säuren des Dibrom-, sondern vielmehr, und zwar begreiflicher Weise, das Monobromproduct zurückbildet, neben etwas Tetrabromkohlenstoff.

Nach Untersuchungen von S. M. Losanitsch (3) entsteht bei der Zersetzung des *Tetranitroäthylenbromür-Kalihydrats* nicht, wie Villiers (4) angab, freies Tetranitroäthylenbromür, sondern das von Jenem (5) beschriebene *Dibromdinitromethan*. Durch Reduction des letzteren entsteht nicht ein einfaches Amin, sondern es bilden sich entweder durch weitere Zersetzung Ammoniumsalze, oder es wird der Körper überhaupt nicht angegriffen.

L. Henry (6) erhielt *Methylenbromür* CH_2Br_2 nach der Vorschrift von Butlerow (7) durch Einwirkung von Brom und zwar der doppelten von der theoretischen Menge auf Methylenjodür (8). Unterschiedlich von Steiner (9) fand Er

(1) Ber. 1883, 1811. — (2) JB. f. 1882, 521. — (3) Ber. 1883, 51. — (4) JB. f. 1882, 486 f.; lies daselbst 487 Z. 7 v. o. statt Tetranitroäthylen *Tetranitroäthylenbromür*. — (5) JB. f. 1882, 521. — (6) Ann. chim. phys. [5] 30, 266. — (7) JB. f. 1859, 478. — (8) JB. f. 1872, 297. — (9) *Dibrommethan*, JB. f. 1874, 316.

den Siedepunkt des Bromürs constant bei 98,5° unter 756 mm Druck (Quecksilberfaden ganz im Dampf); bei 0° besitzt es das spec. Gewicht 2,4930, bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur; bei — 12° erstarrt es nicht, in Wasser ist es unlöslich. Der Ausdehnungscoëfficient ist bei 0° gleich 0,0009736, bei 10° 0,001001; die Dampfdichte wurde zu 5,96 (berechnet 6,01) gefunden. Erhitzt man den Körper mit Phenolkalium in Alkohol auf dem Wasserbade, so erhält man *Dioxyphenylmethan*, $CH_2(OC_6H_5)_2$, eine farblose, dickliche, phenolähnlich riechende, unzersetzt bei 293 bis 295° unter 758 mm Druck siedende Flüssigkeit mit der Dichte 1,1136 bei 18°. Mit Antimonpentachlorid erhält man aus dem Methylenbromür nicht zunächst analog der Wirkung auf Aethylenbromür ein Chlorobromid, sondern (in gelinder Wärme) sogleich *Methylenchlorür*, CH_2Cl_2, resp. ein Gemenge von diesem und unverändertem Bromür. — Der Arbeit ist eine ausführliche und übersichtlich zusammengestellte Tabelle vom Siedepunkt, Dichte und Molekulargewicht der bekannten *Methanderivate* beigefügt.

Derselbe (1) hat auf das *Monochloräthylenbromür* CH_2Br-$CHClBr$ verschiedene Reagentien wirken lassen. Alkoholisches Kali bildet daraus sogleich unter Abscheidung von Bromkalium *α-Chlorbromäthylen* (2), Cyankalium verhält sich dem Kali analog; Antimonpentachlorid bildet *Dichlormonobromäthan* CH_2Br-$CHCl_2$ vom Siedepunkt 137 bis 138°. Dieser Körper zersetzt sich mit alkoholischem Kali zu Bromkalium und dem unsymmetrischen *Dichloräthylen* CH_2=CCl_2 vom Siedepunkt 35 bis 37° (3). — *Aethylidenbromür* CH_3-$CHBr_2$ verhält sich gegen Antimonpentachlorid wesentlich anders als Aethylenbromür; man erhält kein Aethylenderivat, sondern unabhängig von den in Reaction gebrachten Mengen stets *Aethylidenchlorür* CH_3-$CHBr_2$ vom Siedepunkt 59° (4). — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali (oder Natriumäthylat oder Kaliumacetat) auf *Monobromäthylenbromür* CH_2Br-$CHBr_2$ bildet sich nach

(1) Compt. rend. 97, 1491. — (2) Denzel, JB. f. 1878, 410. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 88. — (4) JB. f. 1870, 610.

Henry ausschliefslich gegenüber den Angaben von Tawildarow (1) unsymmetrisches *Dibromäthylen* $CH_2=CBr_2$ (Siedepunkt 35 bis 37°); läfst man auf jenes Antimonpentachlorid reagiren, so entsteht auf alle Fälle, unabhängig von den Mengen des Reagenses, das oben erwähnte *Dichlormonobromäthan*, welches die richtige Dampfdichte = 6,2 (berechnet 6,13) zeigte.

R. Anschütz (2) berichtete über einige *Bromsubstitutionsproducte* des *Aethans* und *Aethylens*. Mit Umgehung des Bekannten (3) soll an dieser Stelle Folgendes referirt werden. Vom Aethan leitet sich ab: *Vinyltribromid* $CHBr_2-CH_2Br$, entstehend durch Einwirkung von Brom unter Wasser auf Vinylbromid; es siedet unter 751,5 mm bei 187° und besitzt die Dichte 2,6189 bei 17,5° (bezogen auf Wasser von 4°). *Acetylentetrabromid* $CHBr_2-CHBr_2$ (4) läfst sich auch aus dem rohen, Vinylbromid enthaltenden Acetylen gewinnen, jedoch derart, dafs man später das rohe Acetylentetrabromid durch Zinkstaub und Alkohol zunächst wieder zu Acetylendibromid reducirt (bei welchem Procefs das entstandene Vinyltribromid in Vinylbromid übergeht) und dieses nach der Reinigung durch fractionirte Destillation mit Brom behandelt. Nach neueren Untersuchungen besitzt das Tetrabromid das spec. Gewicht 2,9708 (aus Acetylen) bis 2,9712 (aus Acetylendibromid) bei 17,5° (bezogen auf Wasser von 4°); unter 12 mm Druck siedet es bei 114° und zeigt es im Uebrigen eine stark lichtbrechende, nach Campher und Chloroform riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort unter Anziehung von Feuchtigkeit trübt. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Körper schon von 185 bis 190° an, indem sich dabei Brom und Bromwasserstoff abspaltet; erhitzt man ihn mit Wasser und Brom im Ueberschufs 24 Stunden hindurch auf 180 bis 185°, so entsteht ein Gemenge von Perbromäthylen und Perbromäthan oder Hexabromkohlenstoff.

(1) JB. f. 1875, 263. — (2) Ann. Chem. 221, 133. — (3) Siehe namentlich auch Anschütz, JB. f. 1879, 383 f. — (4) Reboul, JB. f. 1862, 444; Sabanejeff, JB. f. 1875, 266; Anschütz, JB. f. 1879, 383 f.

Acetylidentetrabromid CBr_3-CH_2Br, anscheinend isomer mit dem Tetrabromäthan (1), bildet sich aus dem weiter unten zu beschreibenden Acetylidendibromid durch Addition von Brom. Dasselbe ist unter Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung flüchtig; bei 13,55 mm ist der Siedepunkt 103,5°; das spec. Gewicht bei 17,5° (bezogen auf Wasser von 4°) beträgt 2,9292. — Vom Aethylen deriviren : *Vinylbromid* $CHBr=CH_2$, dessen Siedepunkt Er unter 750 mm constant bei 16° fand. *Acetylendibromid* (2) CHBr=CHBr stellte Er ähnlich der neueren, etwas modificirten Vorschrift Sabanejeff's (3) derart dar, daſs Er zu 100 g Acetylentetrabromid, vermischt mit 20 g Alkohol, in kleinen Antheilen Zinkstaub hinzufügte und abkühlte, wenn die Reactionstemperatur allzusehr anstieg. Der Siedepunkt des Dibromids (4) wurde unter 753,6 mm bei 110° gefunden; die Dichte betrug 2,2714 bei 17,5° (bezogen auf Wasser von 4°). *Acetylidendibromid (Dibromäthylen)* $CH_2=CBr_2$ (5) erhält man aus dem oben erwähnten Vinyltribromid auf die Weise, daſs man die alkoholische Lösung des letzteren mit essigs. Kalium kocht. Im Kohlensäurestrom destillirt es zwischen 91 bis 92° unter 754 mm Druck. Da es durch Sauerstoff leicht in Bromacetylbromid verwandelt wird (6), so wurde die Bestimmung des specifischen Gewichts in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen, wonach sich die Zahl 2,1780 bei 20,6° herausstellte (bezogen auf Wasser von 4°). — Zur Uebersicht giebt Anschütz noch zwei, hier in *eine* zusammengefaſste Tabellen über die Siedepunkte und die specifischen Gewichte der Aethan- und Aethylenderivate :

(1) Bourgoin, JB. f. 1873, 567 f.; JB. f. 1877, 521; vgl. auch JB. f. 1879, 384. — (2) Sabanejeff, JB. f. 1876, 337. — (3) Dieser JB.: Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. — (4) Vgl. JB. f. 1879, 384. — (5) JB. f. 1878, 411; f. 1879, 384. — (6) JB. f. 1878, 411.

Aethanderivate					Aethylenderivate				
			spec. Gew.					spec. Gew.	
Formel	Siedepunkt und Differenz		t	d_4^t	Formel	Siedepunkt und Differenz		t	d_4^t
CH_2Br ǀ CH_3	38,4°		15°	1,4189	$CHBr$ ‖ CH_2	16°		14°	1,5167
		72,1					75-76°		
$CHBr_2$ ǀ CH_3	110,5°		21,5°	2,0822	CBr_2 ‖ CH_2	91 bis 92°		20,6°	2,1780
		21,1					18-19°		
CH_2Br ǀ CH_2Br	131,6°		21,5°	2,1767	$CHBr$ ‖ $CHBr$	110°		17,5°	2,2714
		55,4-56,4					52-53°		
$CHBr_2$ ǀ CH_2Br	187 bis 188°		21,5°	2,6107	CBr_2 ‖ $CHBr$	162 bis 163°		0°	2,69
CBr_3 ǀ CH_2Br	—		21,5°	2,9216					
$CHBr_2$ ǀ $CHBr_2$	—		21,5°	2,9629					

Hieraus ergiebt sich, daſs die Differenz der *Siedepunkte* zwischen zwei *gebromten Aethanen* annähernd die gleiche ist wie zwischen den zwei entsprechenden *gebromten Aethylenen*. Aus den Zahlen für die *specifischen Gewichte*, welche zwar sämmtlich auf Wasser von 4° bezogen und auf den luftleeren Raum reducirt sind, die aber doch nicht für die gleichen Temperaturen vergleichbar gemacht wurden, geht indeſs hervor, daſs dieselben mit steigendem Bromgehalt der Verbindung steigen und ferner, daſs von zwei Körpern mit gleichem Bromgehalt derjenige mit unsymmetrischer Structur sowohl niedrigeren Siedepunkt als niedrigeres specifisches Gewicht zeigt. Während endlich die Siedepunkte der gebromten Aethane höher liegen als die der entsprechenden Aethylene, sind umgekehrt die specifischen Gewichte der ersteren Verbindungen kleiner als diejenigen der gebromten Aethylene.

L. Henry (1) hat mehrere Reagentien auf *Aethylenchlorobromid* CH_2Cl-CH_2Br wirken lassen, um zu erfahren, welchem Halogen mehr Stabilität zuzuschreiben sei. Sowohl caustisches Kali als Natriumäthylat bewirkt Abspaltung des *Broms* als Bromkalium und (fast quantitative) Bildung von *Monochloräthylen.* Analog wirkt Natriumäthylat : es entsteht Monochloräthylen neben Bromnatrium. Behandelt man mit alkoholischem Kaliumphenolat, so verläuft die Reaction nach zwei Richtungen; ein Theil des Chlorobromids wird zwar in Monochloräthylen übergeführt, allein der gröfsere Theil verwandelt sich neben Bromkalium in *Monochloräthylphenol* $C_6H_5O-CH_2-CH_2Cl$, welches letztere eine krystallinische, bei 25° schmelzende und gegen 221° siedende Substanz vorstellt. Kaliumacetat bildet mit dem Aethylenchlorobromid auf dem Wasserbade *Essigsäure-Monochloräthyläther* $CH_3-COO-CH_2-CH_2Cl$ (im Original steht für den Körper dieser Formel : chloracetate d'éthylène) vom Siedepunkt 145°, natürlich neben Bromkalium; Rhodankalium *Monochloräthylrhodanid* (*Aethylenchlorschwefelcyan*) CH_2Cl-CH_2-CNS (im Original steht : chlorosulfocyanat d'éthyle) (2). Das in letzterem Falle daneben abgeschiedene Bromkalium enthielt etwas Chlormetall. Eine Reaction mit Natriumacetessigäther wurde nicht eingehend verfolgt, jedoch constatirt, dafs hierbei sich auch der Hauptsache nach Bromnatrium neben wenig Chlornatrium abschied (1 Mol. NaCl auf 13 Mol. NaBr) und wahrscheinlich Acetessigsäure-Monochloräthyläther bildete. Alkoholisches Jodnatrium gab beim gelinden Erwärmen mit dem Chlorobromid eine Abscheidung von 2 Mol. NaBr + 1 Mol. NaCl; die Masse bräunt sich zugleich von etwas freiem Jod. Erhitzt man endlich Aethylenchlorobromid mit Silbernitrat und für die Auflösung unzureichender Menge Alkohol auf dem Wasserbade, so erhält man unter Abscheidung von *Bromsilbernitrat* $Ag_2(Br, NO_3)$ (nicht $AgBr . AgNO_3$? *F.*) *Aethylenchloronitrat* $C_2H_4Cl-NO_3$, d. h. *Salpetersäure-Monochloräthyläther.* Diese Reaction geht, der Menge des Silbersalzes nach zu urtheilen,

(1) Compt. rend. 96, 1062. — (2) Vgl. James, JB. f. 1879, 734.

quantitativ vor sich und schliefst Henry aus der Bildung des letzteren, dafs das *Silbernitrat* ein Doppelmolekül der Formel NO_3–Ag–Ag–NO_3 vorstelle. — Aus obigen Untersuchungen ist also zu folgern, dafs fast allgemein metallische Reagentien das Brom und nicht das Chlor aus dem Aethylenchlorobromid abspalten, wodurch das *Chlor* in dieser Verbindung als fester gebunden erscheint.

Derselbe (1) untersuchte für den gleichen, eben erwähnten Zweck das *Aethylenchlorojodid* CH_2Cl–CH_2J. Silbernitrat erzeugt damit, analog der soeben besprochenen Reaction, das so benannte Aethylenchloronitrat neben *Jodsilbernitrat* Ag_2JNO_3 und zwar bei gewöhnlicher Temperatur. Erhitzt man die alkoholische Flüssigkeit längere Zeit, um die Operation zu beendigen, so geht letzteres Salz in reines Jodsilber über. Mit Silberacetat erhält man den S. 586 beschriebenen Essigsäure-Monochloräthyläther (nach Henry *Monochloressigsäure-Aethyläther*). Alkalische Reagentien wirken nicht so einfach auf das Chlorojodid wie auf das Chlorobromid; man erhält zwar anfänglich eine Ausscheidung von Jodmetall, allein dabei bleibt die Reaction nicht stehen, weil dieses sich mit dem unveränderten Chlorojodid zu Aethylenjodür umsetzt, welches letztere sehr bald Jod abscheidet. Kali bewirkt in Folge dessen, wenn es in alkoholischer Lösung mit Aethylenchlorojodid zu gleichen Molekülen in gelinder Wärme auf dem Wasserbade zusammenkommt, anfänglich zwar Entbindung von Monochloräthylen C_2H_3Cl, allein später entsteht Aethylen unter Bräunung der Masse und Abscheidung eines Gemenges von 2 KJ + KCl, sowie Jod. Aehnlich reagirt Natriumäthylat, auch anfänglich unter Auftreten von Monochloräthylen, später indefs von etwas Aethylen; Acetylen wurde nicht beobachtet. Salpetersäure oxydirt das Chlorojodid zu Monochloressigsäure. — Auch vorstehende Untersuchungen zeigen daher den obigen analog, dafs das Chlor in dem Aethylenchlorojodid fester als das *Jod* gebunden ist. — Endlich wurde auch das *Aethylenbromojodid*

(1) Compt. rend. **66**, 1149.

CH_2Br-CH_2J im obigen Sinne untersucht, mit welchem indeſs noch weniger glatte Resultate als mit dem Chlorojodid sich erhalten lieſsen. Kali bewirkte eine Entbindung von Monobromäthylen, zugleich aber eine Abscheidung nicht nur von Jod-, sondern auch Bromkalium in den Verhältnissen von 2 KJ + 3 KBr und 3 KJ + 2 KBr neben Jod. Silbernitrat giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur in obiger Weise eine Abscheidung von Jodsilber; Salpetersäure erzeugt Monobromessigsäure, Antimonpentachlorid zum gröſsten Theil Aethylenchlorobromid, zum kleineren Aethylenchlorojodid. Bei dem Bromojodid zeigt sich hiernach also festere Bindung von *Brom* resp. leichtere Eliminirung von Jod.

Die Arbeit von J. W. James (1) über das flüssige *Chlorbromäthylen (Aethylenchlorobromid)* und dessen Derivate ist auch in englischer Sprache (2) erschienen.

In einer Abhandlung (3) betitelt : Einwirkung von Natriumäthylat auf *Bromäthylidenbromid* (4) $CH_2Br-CHBr_2$, welche experimentelle Daten nicht enthält, kritisirt A. Michael namentlich die Annahme von Demole (5) über die Structur des *α-Dibromäthylens* = $CH_2=CBr_2$ (Siedepunkt 88 bis 91°), ohne indeſs eine andere zu begründen.

A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch (6) berichten über *Tribromäthylen* (7). Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung desselben aus *Acetylentetrabromür* und zwar dem rohen, wie man es beim Einleiten von rohem Acetylen in Brom erhält. Zu dem Ende erhitzt man 1 Mol. des Tetrabromürs mit etwas mehr als 2 Mol. Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat 24 Stunden hindurch auf dem Wasserbade am Rückfluſskühler. Später wird rectificirt und das zwischen 163 und 164° Siedende, welches das spec. Gewicht 2,708 bei 20,5° zeigt, als reines Tribromäthylen C_2HBr_3 gesammelt. Dasselbe

(1) JB. f. 1882, 485. — (2) Chem. Soc. J. 43, 37. — (3) Am. Chem. J. 5, 192. — (4) *Bromäthylenbromid*, JB. f. 1875, 268 (Tawildarow). — (5) JB. f. 1879, 384; f. 1880, 474. — (6) Ann. Chem. 216, 279. — (7) Lennox, JB. f. 1861, 652; Sabanejeff, JB. f. 1875, 267.

wird durch Brom nach einer heftigen Reaction in *Pentabromäthan* (1) verwandelt, dessen Schmelzpunkt nach Ihnen zwischen 48 und 49° liegt; alkoholisches Kali zersetzt ersteres in Acetylen und Bromacetylen (wesentlich Acetylentetrabromür), Zink in absolut alkoholischer Lösung in die gleichen Producte. Letztere Operation vollzieht sich auf dem Wasserbade. — Setzt man zu einer Lösung von 70 g Kali in 200 ccm absolutem Alkohol 100 g Phenol und 100 g Tribromäthylen, erwärmt vorsichtig und ganz allmählich auf dem Wasserbade, so erhält man *Dibromoxyphenyläthylen*, wahrscheinlich $Br_2C{=}CH(C_6H_5O)$. Bei der Operation entbindet sich Bromacetylen; zur Reindarstellung filtrirt man vom Rohproduct das Bromkalium ab, versetzt das Filtrat mit Wasser, löst das ausgeschiedene Oel in absolutem Alkohol und destillirt das mit diesem flüchtige Tribromäthylen von der Masse ab. Die rückständige, welche im Kolben nach dem Erkalten erstarrt, läßt sich aus Alkohol umkrystallisiren, wonach sie in warzigen farblosen, bei 37 bis 38° schmelzenden Krystallen erscheint, die oberhalb 100° gelb und beim raschen Abkühlen nach dem Schmelzen nicht wieder krystallinisch werden. Sie lösen sich nicht in Wasser, ziemlich in Alkohol, besser in Aether, Chloroform sowie Schwefelkohlenstoff und destilliren zwischen 240 und 250°, aber unter geringer Zersetzung derart, daß das Destillat nicht mehr krystallisirt. Auf letzteres wirkt Zink überaus heftig unter völliger Zersetzung ein, während es auf die Krystalle, selbst in Form von Zinkstaub, keine Wirkung zeigt. In ätherischer Lösung geht das Dibromoxyphenyläthylen mit Brom eine Verbindung ein zu *Tetrabromoxyphenyläthan* $C_2HBr_4(C_6H_5O)$; bringt man es mit alkoholischem Kali zusammen, so erhält man *Monobromoxyphenylacetylen*, eine nicht näher beschriebene Flüssigkeit, die durch Brom in ätherischer Lösung in seideglänzende, nadelförmige Krystalle verwandelt wird, die schwierig in Alkohol und Aether löslich sind, bei 103 bis 106° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung eines *Pentabromoxyphenyläthans* $C_2Br_5(C_6H_5O)$

(1) Dreifach gebromtes Bromäthylen, Reboul, JB. f. 1862, 448.

zeigen. Das oben erwähnte *Tetrabromoxyphenyläthan* bildet farblose große, anscheinend quadratische Krystalle, die bei 58 bis 59° schmelzen und bei längerem Aufbewahren unter Abgabe von Bromwasserstoff gelb werden. — Beim Erwärmen von Tribromäthylen mit alkoholischem Phenolkalium in obiger Weise, aber auf 160 bis 170° während 12 Stunden im Rohr, erhält man einen Krystallbrei, der nach dem Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letzteren Krystalle hinterläßt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 97° schmelzen und sich hierdurch wie durch ihre Zusammensetzung als *Phenoxacetsäure (Oxyphenylessigsäure)* (1) erweisen. Neben dieser trat bei der Reaction noch eine leicht verharzende Flüssigkeit auf, welche wahrscheinlich neben Dibromoxyphenyläthylen noch ein anderes Product: *Trioxyphenyläthylen* enthielt.

C. Hell und F. Urech (2) haben das *Carbotrithiohexabromid* (Perbrommethyltrisulfid) $C_2S_3Br_6$ (3) in seinem Verhalten gegen Hitze untersucht. Erwärmt man es über seinen Schmelzpunkt (125°) hinaus, so destillirt bei etwa 180° eine braune, freies Brom enthaltende Flüssigkeit, während im Rückstande eine dunkelblaue pulverige Masse verbleibt. Das Destillat enthält außer Brom und wahrscheinlich auch Bromschwefel unverändertes Carbotrithiohexabromid sowie den Körper CS_2Br_4 (4); um aus der blauen Masse einen *Farbstoff* abzuscheiden, muß man den Körper $C_2S_3Br_6$ nur bis zur Bildung eines breiigen Rückstandes erhitzen und diesen zunächst mit Aether ausziehen, welcher letzterer Tetrabromkohlenstoff aufnimmt. Die nun zurückbleibende blaue Substanz ist in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Eisessig nur spurenweise, in concentrirter Schwefelsäure dagegen wie Phenol mit schön blauer Farbe löslich; ihre Zusammensetzung schwankte zwischen $C_9Br_4S_4 . 2H_2O$ und $C_9Br_4S_4 . 3H_2O$ und war wahrscheinlich der Formel $C_9Br_4S_4 . 2H_2O$ entsprechend. Vielleicht entstand sie nach der Gleichung:

(1) Fritzsche, JB. f. 1879, 694. — (2) Ber. 1883, 1144. — (3) JB. f. 1882, 255. — (4) Daselbst, 256.

$10\,C_2S_3Br_6 = CBr_4 + C_9Br_4S_4 + 10\,CS_2Br_4 + 6\,SBr_2$. — Der Körper $C_9Br_4S_4$ gehört wahrscheinlich in die Reihe der aromatischen Verbindungen. — Dieselben (1) studirten die Einwirkung von Brom und Wasser (2) auf *Carbotrithiohexabromid* genauer. Sie fanden, dafs bei dieser Reaction Kohlenoxysulfid frei wird, welches sich übrigens auch anscheinend bildet, wenn *Schwefelkohlenstoff*, Brom und Wasser in geeigneten Verhältnissen mit einander erhitzt werden. Fügt man zu dem unverdünnten *Additionsproduct* CS_2Br_4 überschüssigen Alkohol, so erhält man gar kein Carbotrithiohexabromid, sondern unter heftiger Einwirkung entsteht Aethylbromid neben einer im Rückstand verbleibenden weifslichen zähen, schwefelreichen Masse, welche indefs eine einfache atomistische Zusammensetzung nicht aufwies. Auf das Carbotrithiohexabromid wirkt Alkohol dagegen selbst in der Siedehitze sehr wenig ein; bei dieser Temperatur lösen 100 Thle. des letzteren 5,5 Thle. der Verbindung. Erhitzt man diese damit auf 120° im Rohr, so scheint sich neben anderen Producten Mercaptan zu bilden. Von Schwefelsäure wird das Carbotrithiohexabromid selbst beim Kochen kaum angegriffen; mit Phenol und dessen Homologen giebt es roth gefärbte Flüssigkeiten, mit Hydrochinon bildet es *Chinhydron*.

A. Ladenburg (3) empfahl für die Darstellung der *Chlorhydrine*, speciell des *Glycolchlorhydrins* $C_2H_4(OH)Cl$ folgende Vorschrift: *Glycol* wird in einem Destillationsapparat auf 148° erhitzt und sodann ein langsamer Strom trockener Salzsäure hindurchgeleitet. Man steigert danach die Temperatur allmählich auf 160°, während Wasser und Chlorhydrin überdestilliren. Bei der Verarbeitung von 100 g Glycol sind etwa 16 Stunden erforderlich. Zur Reindarstellung wird das Destillationsproduct zunächst mit dem zwei- bis dreifachen Volum Aether, darauf mit Kaliumcarbonat für die Abscheidung der Salzsäure versetzt, die ätherische Lösung abgesaugt und der Rückstand über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet,

(1) Ber. 1883, 1147. — (2) JB. f. 1882, 255. — (3) Ber. 1883, 1407.

wonach man endlich destillirt. Nach dieser Vorschrift erhält man 60 Proc. eines reinen, zwischen 128 und 131° siedenden Aethylenchlorhydrins.

Chancel (1) hat für die Darstellung von *Propyljodid* folgende Vorschrift angegeben. 127 g Jod, 60 g Propylalkohol und sodann 10 g amorpher Phosphor werden in einen Literkolben gegeben und wird dieser sofort mit einem Rückflufskühler verbunden. Es entsteht sehr bald eine heftige Reaction, weshalb man die obere Oeffnung des Kühlers mit einem langen Rohr, das in ein Kölbchen taucht, zu verbinden hat. Letzteres enthält (wegen des entweichenden Jodwasserstoffs) zweckmäfsig etwas Propylalkohol. Später erhitzt man die Masse eine Stunde hindurch, destillirt und reinigt das Rohproduct in üblicher Weise. Man erhält aus obiger Menge 150 g, d. h. fast 90 Proc. Ausbeute.

K. Bauer (2) studirte einige Umsetzungen von tertiären *Alkyljodiden*. Tertiäres *Amyljodid (Dimethyläthylcarbinol)* (3) wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln mit Wasser allmählich in den tertiären Amylalkohol umgewandelt und ist die Ausbeute eine nahezu quantitative. *Methylalkohol* wirkt ebenfalls, indefs erst bei erhöhter Temperatur (100 bis 110° im Rohr) darauf ein, ebenfalls unter Entstehung von tertiärem Amylalkohol, neben Jodmethyl. Wurde bei der gleichen Temperatur Methylalkohol mit tertiärem *Butyljodid* (Siedepunkt 98 bis 99°) zusammengebracht, so entstand ganz analog der tertiäre Butylalkohol (Trimethylcarbinol), natürlich neben Jodmethyl. *Essigsäure-Methyläther* giebt mit dem Amyljodid (bei 110°) Essigsäure, Jodmethyl und ein *Amylen*, das nicht rein gewonnen, indefs durch Jodwasserstoff in das gleiche (tertiäre) Amyljodid umgewandelt werden konnte. Ganz analog verhielt sich das tertiäre Butyljodid bei der gleichen Temperatur gegen Methylacetat. Auch hier entstand ein *Butylen*, welches mit Jodwasserstoffsäure sich wieder zu dem tertiären Butyljodid verband.

(1) Bull. soc. chim. [2] 39, 648. — (2) Ann. Chem. 220, 158. — (3) JB. f. 1876, 349; f. 1877, 533.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

G. Gustavson (1) beobachtete, dafs durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid (2) auf die flüchtigen Antheile des *Petroleums* sich *gebromte aromatische Kohlenwasserstoffe* bilden. Löst man in 160 g amerikanischem *Petroleumäther* (vom Siedepunkt 70 bis 75°) 60 g Aluminiumbromid und fügt zu der von der unteren Schicht abgegossenen Lösung 60 g Brom, so entweichen Kohlenwasserstoffgase und Bromwasserstoff, während sich zwei Schichten bilden, von denen die obere nach der üblichen Reinigung beim Destilliren Krystalle im Kolben hinterliefs. Diese lassen sich durch erneuertes Bromiren in ein Gemenge von *Brombenzol* und *-toluol* überführen. Die Bildung von Krystallen bei einer derartigen Behandlung von Petroleumäther benutzt daher Gustavson als *Erkennungs*zeichen für das Vorhandensein aromatischer Kohlenwasserstoffe in demselben. Für eine derartige Prüfung schlägt Er vor, 0,01 bis 0,015 Aluminium in einem Reagensrohr mit 1 bis 2 g Brom in Auflösung zu bringen, sodann 1 bis 2 ccm des zu untersuchenden Petroleums einzugiefsen, nach einigen Secunden auf ein Uhrglas fliefsen zu lassen und nach dem Verdunsten auf Krystalle zu untersuchen.

V. Merz und W. Weith (3) haben die schon früher (4) mitgetheilten Versuche von Ruoff über die Umwandlung von *Bromanil* in *Perbrombenzol* noch einmal etwas ausführlicher mitgetheilt. Die Reactionstemperatur beträgt 260 bis 280°. Auch die Bildung des Perbrombenzols aus *Perbromphenol* nach Ruoff (5) wurde von Ihnen zum zweiten Male erwähnt. — Nach Versuchen von Wojcik fanden Sie ferner, dafs *Benzonitril* durch jodhaltiges Brom bei 200°, welche Temperatur allmählich bis auf 360° zu steigern ist, in *Perbrombenzonitril* C_6Br_5CN verwandelt wird. Man verdunstet zur Reinigung von der Rohmasse das überschüssige Brom ab, digerirt mit Sodalösung, löst das sich

(1) Ber. 1883, 2295 (Ausz.). — (2) JB. f. 1877, 400; f. 1878, 380 f. — (3) Ber. 1883, 2890. — (4) JB. f. 1877, 403. — (5) Daselbst, 547.

abscheidende gelbe Pulver in Benzol und fällt es aus dieser Lösung wiederholt durch Alkohol bis zur weißsen Farbe aus. Die reine Verbindung bildet lange feine weiſse Nadeln, die in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol und Aether (selbst siedendem) fast nicht löslich ist. Sie sublimirt leicht und schmilzt oberhalb 300°; durch eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig wird sie selbst bei 200° kaum verändert, dagegen durch alkoholische (Kali-?) Lauge bei 180 bis 200° unter Entbindung von Ammoniak angegriffen. — Erhitzt man (nach Versuchen von Etzweiler und Wójcik) *Ferrocyankalium* mit der zehnfachen Menge Brom auf 130° und sodann langsam auf 250° während ungefähr 7 Stunden, so erhält man neben unangegriffenem Brom und einer braunen, durch Schlämmen mit Wasser zu entfernenden Masse ein graues, in diesem rascher zu Boden sinkendes Product, das in den üblichen Mitteln fast unlöslich ist. Dasselbe erwies sich seiner Umsetzung mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser bei 120 bis 130° (während vier Stunden im Rohr) zufolge als *Tribromtricyan;* es entstand nämlich dabei neben Bromwasserstoff *Cyanursäure.* — Auch *Ferricyankalium* ergab durch Erhitzen mit 6 Thln. Brom auf 220° wesentlich Tribromtricyan.

Ein *aromatisches Tribromhydrin* nennt A. Colson (1) das *Mesityltribromid* $C_6H_3(CHBr)_3$, welches Er auf folgende Weise erhielt. Man erhitzt Mesitylen mit 3 Mol. Brom zum Sieden, wodurch ein schwarzes Oel entsteht, das im Vacuum destillirt werden kann. Das unter 0,01 m Druck bei 210 bis 220° übergegangene Destillat erstarrt nach längerer Abkühlung und bildet der neue Körper sodann aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 94,5°, die in kaltem Alkohol sehr wenig, in heiſsem leichter, in Aether und Benzol leicht löslich sind. Mit 30 Thln. Wasser erhitzt giebt das Bromid einen nicht näher untersuchten Alkohol, welcher mit concentrirter Bromwasserstoffsäure die ursprüngliche Verbindung zurückbildet. — Mit weniger Brom, übrigens bei der gleichen Temperatur, entsteht

(1) Compt. rend. **96**, 713.

aus dem Mesitylen *Mesitylbromid* $C_6H_3[(CH_3)_2, CH_2Br]$, ein bei 230° unter gewöhnlichem Druck destillirender Körper, der im übrigen weiſse, bei 38,3° schmelzende, in Aether und Benzol leicht lösliche Nadeln zeigt, die die Augen stark angreifen und sich mit Wasser leicht zersetzen. — Das von Robinet (1) bereits erhaltene *Mesityldibromid* $C_6H_3[CH_3, (CH_2Br)_2]$ schmilzt bei 66,4° und verhält sich gegen Wasser wie die obigen Bromide. Die Siedepunkte der drei Mesitylverbindungen differiren bemerkenswerther Weise fast genau um 28°; die *Krystallform* derselben wurde von Fouqué und Michel Levy unvollständig untersucht. Danach bildet das Monobromid prismatische, sehr lange, stark doppelbrechende Nadeln von monoklinem oder (? *F.*) rhombischem Habitus, das Dibromid ähnliche, wie es scheint monokline, das Tribromid ebenfalls ähnliche, monokline oder (? *F.*) trikline Nadeln.

M. Abelli (2) erhielt *o-* und *m-Mononitrobenzylchlorid* aus dem flüssigen Theil des (hauptsächlich aus p-Nitrobenzylchlorid bestehenden) Rohproducts der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzylchlorid (3): Man läſst das letztere zu dem Ende unter Abkühlen eintropfen in die fünffache Menge Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht. Später gieſst man in Wasser, trennt den flüssigen Theil des Products durch Absaugen vom festen und bringt jenen zur völligen Abscheidung des Paraderivats in eine Kältemischung. Das rückständige Oel zersetzt sich sowohl beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, als im Vacuum; man kann es indeſs zur Reinigung mit Wasserdampf destilliren, wonach es Zahlen für Nitrobenzylchlorid $NO_2-C_6H_4-CH_2Cl$ gab. Ein Oxydationsversuch mit Permanganat, wobei hauptsächlich o- und m-Nitrobenzoësäure neben etwas Paraderivat entstanden, zeigte, daſs es vorzugsweise aus einem Gemenge von o- und m-Nitrobenzylchlorid bestand. Eine Trennung dieser zwei Verbindungen lieſs sich indeſs nicht vornehmen.

(1) Dieser JB. S. 538. — (2) Gazz. chim. ital. **13**, 97. — (3) JB. f. 1866, 590.

Ph. Barbier (1) untersuchte die flüssigen *Chlorhydrate* des *Terebenthens* (2) und zwar 1) dasjenige, welches sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs bildet und 2) dasjenige, welches direct mittelst Chlorwasserstoffgas aus letzterem entsteht. Zu dem Ende liefs Er das Rohproduct von der Behandlung des in 2 Vol. Alkohol aufgelösten Terebenthens mit gasförmigem Chlorwasserstoff zwölf Stunden hindurch stehen, fällte mit Wasser und unterwarf das getrocknete Gemisch der Chlorhydrate der Destillation im Vacuum. Unter 45 mm Druck ging hierbei eine bei 120° siedende, farblose, etwas ölige, süfslich riechende Flüssigkeit über, die ein Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -6{,}51^0$ und eine Dichte von 1,016 bei 0° besafs. Sie erwies sich als ein reines *Monochlorhydrat* $C_{10}H_{16}$. HCl. Das Refractionsvermögen desselben beträgt nd = 1,4826 (t = 12,5° Pirsmenwinkel 59,33°, Ablenkung 35,34°); erhitzt man es in einem verschlossenen Gefäfs mit alkoholischem Kali auf 180°, so erhält man ein leichtflüssiges *Terpen* $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 157°, das im Uebrigen farblos ist, nach Amylverbindungen riecht und an der Luft sich citronengelb färbt. Durch Chlorwasserstoffgas wird es in ein Gemenge von flüssigem und festem Chlorhydrat überführt; es ist linksdrehend $(\alpha)_D = -19{,}9^0$, besitzt die Dichte $d_0 = 0{,}8812$ und das Brechungsvermögen nd = 1,4692. — Um das zweite oben erwähnte flüssige *Chlorhydrat* des Terebenthens zu erhalten, sättigte Er letzteres direct bei 100° mit Chlorwasserstoffgas und fractionirte das Product im Vacuum. Auf die Weise erhielt Er einen, in einer Mischung von Eis und Kochsalz auch nicht zum Theil erstarrenden Körper vom Siedepunkt 120° unter 40 mm Druck, der Dichte 1,017 bei 0° und dem Brechungsindex nd = 1,4083. Dieses Chlorhydrat ist wie das obige linksdrehend : $(\alpha)_D = -29^0$; ganz frei von dem festen Isomeren konnte es übrigens nicht erhalten werden, da es sich zeigte, dafs rauchende Salpetersäure daraus ein wenig feste Masse abschied. Dasselbe gab mit alkoholischem Kali im Rohr

(1) Compt. rend. **96**, 1066. — (2) Riban, JB. f. 1874, 398

bei 150° ein *Terpen*, welches sich im Siedepunkt und der Dichte mit obigem identisch erwies. Das Brechungsvermögen nd = 1,4704 war ebenfalls damit fast gleich, nur das Drehungsvermögen war erheblich gröfser : $(\alpha)_D$ = —40°. Auch dieses Terpen giebt wie das Terebenthen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas ein Gemenge von festem und flüssigem Chlorhydrat, von welchem jenes rechtsdrehend ist.

G. Arth (1) fand, dafs das sogenannte *Menthylchlorid* von Oppenheim (2) kein wirkliches Alkylchlorid darstellt, sondern mit dem *Chlorhydrat* des *Menthens* identisch sei. Er constatirte, dafs die gebräuchliche Umsetzung mit Silberacetat, welche den wirklichen Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffradicale geläufig ist, mit dem sogenannten Menthylchlorid keineswegs (zum Acetat) erfolgte, sondern es entstand daraus Menthen neben Essigsäure und Chlorsilber. Auch liefs sich der Körper direct durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Menthen (bei 120° im Rohr während 10 Stunden) in absolut-ätherischer Lösung (gleiche Theile) erzeugen und wurde nachgewiesen, dafs nicht nur physikalisch sondern auch chemisch das erhaltene Product dem Menthylchlorid in so fern glich, als es mit kochendem Wasser Menthen regenerirte. — Das angewendete Menthen war übrigens rechtsdrehend.

A. Weber und C. Söllscher (3) versuchten die Umwandlung von Perchlorderivaten der Benzolabkömmlinge durch Natriumhydroxyd in die entsprechenden Phenole, welche Ihnen auch beim *Perchlordiphenyl* (4) gelang. Dieses wird, abweichend von der Darstellung nach Ruoff (5), aus Diphenyl mittelst Perchlorantimon zweckmäfsig auf die Weise gewonnen, dafs man dasselbe im Oelbade in einer tubulirten Retorte zunächst mit Chlor allein, sodann unter Hinzufügung des Pentachlorids so lange erhitzt, als noch merklich Chlorwasserstoff entweicht; das entstandene bräunliche krystallinische Präparat mit concentrirter Salzsäure und später Weinsäure unter Er-

(1) Compt. rend. 97, 323. — (2) JB. f. 1861, 683. — (3) Ber. 1883, 882. — (4) JB. f. 1876, 368. — (5) Daselbst, 367.

wärmen vom Antimon befreit, scharf trocknet und endlich wieder in Antheilen von je 12 bis 15 g mit je 20 g Antimonpentachlorid zwei bis drei Stunden hindurch auf 200 bis 220° erhitzt. Man kann zum Schlufs auch die Temperatur des Erwärmens auf 280 bis 300° steigern; neben einer braunen Flüssigkeit finden sich sodann schöne, wohlausgebildete, oft mehr als 2 cm lange derbe Tafeln oder Prismen, welche nach dem Abwaschen mit concentrirter Salzsäure und später Weinsäure reines Perchlordiphenyl darstellen. Bringt man je 4 g des letzteren mit einer gleichen Menge Natronhydrat und etwa 20 ccm Alkohol im Rohr auf 140 bis 160° während vier bis sechs Stunden zusammen, so erhält man neben unverändertem Perchlordiphenyl eine mit Wasser aufzunehmende alkalische Masse, aus welcher durch Salzsäure ein grauweifser Niederschlag gefällt wird. Dieser ist zum Theil in verdünntem, zum Theil auch in concentrirtem Ammoniak löslich; aus der durch verdünntes Ammoniak erzielten Lösung fällt durch Säuren eine Substanz der Formel $C_{12}Cl_8(OH)_2$ aus. Diese, *Perchlordiphenol*, läfst sich aus Benzol reinigen und erscheint sodann in dicken, beinahe (?) quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 233,5 bis 234,5°, die in Ammoniak sowie Alkalien leicht löslich sind. Erhitzt man die Verbindung mit Methylalkohol, Methyljodid und der berechneten Menge Kali mehrere Stunden hindurch am Rückflufskühler, so geht sie in den *Dimethyläther* $C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$ über, welcher letztere beim Erkalten der Reactionsmasse in langen feinen weifsen Nadeln ausfällt. Derselbe wird zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge behandelt und danach aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether schmilzt bei 226°. Auch ein *Diacetyläther* des Perchlordiphenols $C_{12}Cl_8(OC_2H_3O)_2$ wurde dargestellt; er entsteht nach mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler des Phenols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Man versetzt die Reactionsmasse mit Wasser und krystallisirt den ausfallenden weifsen, in verdünnten Alkalien unlöslichen Körper aus heifsem Alkohol um, aus welchem er in spiefsigen Krystallen vom Schmelzpunkt 193 bis 194° anschiefst.

R. Meldola (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Bromderivate* des *Naphtalins* fortgesetzt. Um zu untersuchen, ob Sein bei 64° schmelzendes, sogenanntes *α-β-Dibromnaphtalin* mit einem der bekannten Dibromnaphtaline (3) identisch sei, untersuchte Er die Mutterlaugen von der Einwirkung des Broms auf Naphtalin genauer. Er fand dabei, daſs ein Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 68 bis 70° (4) hinterblieb, welches indeſs mit dem obigen vom Schmelzpunkt 64° keineswegs identificirt werden konnte. Sein neues Isomere (= *m-Dibromnaphtalin*) bleibt hiernach bestehen. *β-Dibromnaphtalin* (Schmelzpunkt 81°) (5) erhielt Er ferner aus α-Acetnaphtalid auf die Weise, daſs Er es in essigs. Lösung bromirte, das gewonnene Bromderivat mit Kali verseifte, das entstandene Bromnaphtylamin nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser durch Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelte, die Masse von einem Harz abfiltrirte, durch Hinzufügen von Brom in Eisessig das *Perbromid* bereitete und dieses durch Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade zersetzte. Dieses Diazoperbromid bildet übrigens ein schweres amorphes, orangefarbenes Präcipitat; das erhaltene Dibromnaphtalin zeigte weiſse Nadeln und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 81 bis 82°. Da nun das erwähnte Bromnaphtylamin (im Sinne des Naphtalinschema's) als ein *Para*derivat deshalb zu betrachten ist, weil es bei der Ersetzung von NH_2 durch Wasserstoff α-Bromnaphtalin giebt und ferner bei seiner Oxydation Phtalsäure entsteht, so giebt Meldola dem *β-Dibromnaphtalin* die Structurformel $C_4H_4{=}C_6H_2Br_{[1]}Br_{[4]}$. — Für die Darstellung von *Tribromnaphtalin* wurde Dibromacetnaphtalid (6) durch Kochen mit Kali verseift und das resultirende Dibromnaphtylamin (7) nach oben

(1) Chem. Soc. J. 43, 1. — (2) JB. f. 1878, 474; f. 1879, 375. — (3) JB. f. 1882, 449 (Canzoneri); JB. f. 1877, 412 ff. (Jolin) und 429 (Guareschi), sowie JB. f. 1869, 476 (Darmstädter und Wichelhaus). — (4) Vgl. JB. f. 1877, 429. — (5) JB. f. 1877, 414. — (6) JB. f. 1878, 474. — (7) JB. f. 1879, 375.

beschriebener Weise mittelst des Diazoperbromids überführt. Letzteres zeigte gelbe flockige Massen; das daraus durch Eisessig erhaltene Tribromnaphtalin blieb in diesem gelöst und konnte durch Zusatz von Wasser gefällt resp. aus Alkohol mittelst Thierkohle gereinigt werden. Das neue Tribromnaphtalin ist mit den bekannten Körpern der gleichen Zusammensetzung (1) isomer; es zeigt kleine glänzende weiße Nadeln, die in Alkohol und Aceton weniger, in andern Mitteln (mit Ausnahme von Wasser) leicht löslich sind und bei 113 bis 114° schmelzen. Meldola giebt der Verbindung die Structurformel C_4H_4=$C_6HBr_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$. — Aus *Monobrom-β-naphtylamin* (2) erhielt Er ferner mittelst des Diazoperbromids nach obigem Verfahren ein Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 63°, das Er als ein neues (achtes) und zwar als *o-Dibromnaphtalin* C_4H_4=$C_6H_2Br_{[1]}Br_{[2]}$ anspricht. Aus der essigs. Lösung der Rohmasse scheidet dasselbe sich anfangs ölig aus, wird aber nach einigen Tagen krystallinisch und kann dann, zunächst aus Eisessig, später aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt werden. Wesentlich ihrer Krystallform wegen unterscheidet Meldola diese Verbindung von Seinem oben abgehandelten m-Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 64°); sie krystallisirt in schön ausgebildeten schiefen Prismen aus Alkohol, Aceton und namentlich Petroleum. Ihre oben gegebene Constitutionsformel wurde daraus abgeleitet, daſs sie 1) mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeht, daher die Bromatome im gleichen „Benzolkern“ sich vorfinden müssen und 2) durch die Diazoverbindung α-Bromnaphtalin bildet. Da der Körper nun in Krystallform sich von m- und in dieser sowie im Schmelzpunkt sich auch von β-(p-)Dibromnaphtalin unterscheidet, so bleibt (auf Grund der Naphtalinhypothese) nur die Structur C_4H_4=$C_6H_2Br_{[1]}Br_{[2]}$ übrig. In Folge dessen erscheint auch Cosiner's *Monobrom-β-naphtylamin* (2) als eine *Ortho*verbindung. Bromirt man das Acetylderivat des letzteren, *o-Monobrom-β-acetnaphtalid* (3), in essigs. Lösung, so erhält man selbst bei Anwendung molekularer Mengen kein Di-

(1) JB. f. 1877, 413, 414. — (2) JB. f. 1881, 476. — (3) Daselbst.

bromderivat, sondern (bei 70 bis 80°) *Tetrabromacetnaphtalid*, welches letztere in kleinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° ausfällt, die in kaltem Alkohol wenig, in warmem dagegen und anderen üblichen Lösungsmitteln (ausgenommen Wasser) leicht löslich sind. Selbst durch concentrirte Kalilauge wird die Verbindung, auch beim Kochen während drei Tage, kaum angegriffen. — Behandelt man *p-Mononitroacetnaphtalid* mit Brom, so entsteht *Monobromnitroacetnaphtalid*, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 225°, welche Verbindung mit der von Liebermann und Scheiding (1) erhaltenen isomer ist.

J. Guareschi (2) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über *Naphtalinderivate*, wesentlich Darstellung und Verhalten isomerer *Dibromnaphtaline* (3) betreffend. Durch directe Einwirkung von Brom auf Naphtalin direct erhielt Er neben den von Glaser (3) erhaltenen Isomeren [Schmelzpunkt 81 bis 82° resp. 76° (4)] noch das *γ-Dibromnaphtalin* (5) vom Schmelzpunkt 130 bis 131,5° und ein *neues* (?) Dibromderivat, welches nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln anschofs, die bei 67,5 bis 68° schmolzen (6). Aufserdem entstand etwas Monobrom- (Siedepunkt gegen 280°), *Tribromnaphtalin* (Schmelzpunkt 78 bis 79°), sowie das schon von Laurent erhaltene *Dibromnaphtalintetrabromid*, $C_{10}H_6Br_2 . Br_4$ (Schmelzpunkt 110 bis 120° unter Zersetzung). Will man die Bildung des letzteren Productes vermeiden, so mufs man dem Naphtalin unter Abkühlen mit Bromdämpfen gesättigte Luft zuführen. Dem *β-Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 82° giebt Er die Structurformel $C_6H_2(Br_{[1]}Br_{[4]})=C_4H_4$; es siedet unter partieller Zersetzung bei 310° (7) und löst sich bei 11,4° in 76 Thln. Alkohol von 93,5 Proc. — *γ-Dibromnaphtalin* (Schmelz-

(1) JB. f. 1875, 690. — (2) Ricerche sui derivati della naphtalina, Torino. 28 Quartseiten. (Estr. dalle memorie delle Reale Accademia delle Science di Torino); vgl. JB. f. 1877, 429. — (3) Laurent, JB. f. 1849, 441; Glaser, JB. f. 1865, 562; Darmstädter und Wichelhaus, JB. f. 1869, 476; Jolin, JB. f. 1877, 412 ff. — (4) JB. f. 1877, 414 (*β-* und *η-Dibromnaphtalin*). — (5) Daselbst, 412. — (6) Vgl. Meldola, diesen JB. S. 599 und Canzoneri, JB. f. 1882, 449. — (7) Zu diesen und den fol-

punkt 130 bis 131,5°) wurde durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren der anfangs zwischen 126 bis 127°, sowie 128 bis 129° schmelzenden Producte gewonnen; auch dieses siedet nicht ohne Zersetzung und zwar bei 325 bis 326°; es sublimirt in perlmutterglänzenden Nadeln, bei 56° (Acetondampf) lösen 50 Thle. 93,5 procentiger Alkohol 1 Thl. desselben. Nach Ihm besitzt es die Structurformel $C_6H_3Br_{[1]}=C_4H_3Br_{[1]}$. — Um zu entscheiden, ob das oben erwähnte *Dibromnaphtalintetrabromid* sich von dem bei 82° oder dem bei 130° schmelzenden Dibromnaphtalin ableite, wurde eine jede dieser Verbindungen direct mit Brom behandelt; wodurch es sich zeigte, dafs ein in Aether unlöslicher Körper (Eigenschaft des Laurent'schen Tetrabromids) nur aus dem bei 82° schmelzenden Dibromnaphtalin gewonnen werden konnte. — Die schon erwähnte, aus letzterem mittelst Salpetersäure 1,4 dargestellte *Dibromphtalsäure* (1) der Constitution (ihrer Bildungsweise nach) $C_6H_2Br_{[1]}Br_{[4]}COOH_{[3]}COOH_{[2]}$ besitzt die früher angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 135°), auch bezüglich des *Anhydrids* (Schmelzpunkt 207,5 bis 208°); dieses entsteht aus der Säure beim Erhitzen auf 195 bis 197°. Es giebt beim Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure sowie Behandeln des Products mit Kalilauge eine Purpurviolettfärbung. *Dibromphtals. Natrium*, $C_6H_2Br_2(COONa)_2$, zeigt glänzende mikroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen. Die Mutterlauge von dieser aus dem Rohproduct abgeschiedenen Dibromphtalsäure enthält eine, vielleicht auch zwei (α- und β-) *Monobrommononitrophtalsäuren*, $C_6H_2(NO_2)Br(COOH)_2$, die indefs einander sehr ähnlich sind. Die eine (α-) ist mehr gelb gefärbt wie die andere (β-); sie liefsen sich aus dem Barytsalz nach dem Fällen durch Schwefelsäure mit Aether ausschütteln; rein wurden sie selbst nicht dargestellt, hingegen ihre *Natriumsalze* $C_6H_2NO_2Br(COONa)_2$, von denen das α-Salz

genden Siedepunktsbestimmungen wurde der Apparat von Pawlewski (JB. f. 1881, 1283) verwendet. (Im Original steht wiederholt Pawlowski). — (1) JB. f. 1877, 429; hiernach mufs es dort nicht Brom-, sondern Dibromphtalsäure heifsen (F.).

goldgelb, das andere mehr gelb erschien. — Wird das bei 82° schmelzende Dibromnaphtalin (30 g in 800 g Eisessig) mit Chromsäure in Eisessig (60 g CrO_3, 400 g $C_2H_4O_2$) bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so entsteht ein *Dibromnaphtochinon*, welches mit dem von Diehl und Merz (1) erhaltenen *isomer* ist. Aus der Reactionsmasse ist es durch Wasser auszufällen (die rückständige Lösung schliefst etwas *Dibromphtalid* ein) und zur Reinigung aus Alkohol umzukrystallisiren. Hiernach bildet es schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 173°, die in Wasser nicht, in Alkohol wenig (300 Thle. Alkohol von 95 Proc. lösen 1 Thl. bei 16°) löslich sind und bei der angegebenen Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Sublimationsfähig ist es nicht, hingegen mit Wasserdampf destillirbar; durch Permanganat wird es leicht oxydirt. Das soeben erwähnte *Dibromphtalid*, $C_6H_2Br_2$=[-CH_2-O-CO-] (2), ist aus dem Filtrat vom rohen Dibromnaphtochinon auf die Weise zu gewinnen, dafs man dasselbe verdampft, den grünlichen Rückstand mit kaltem Wasser übergiefst, das Ungelöste abwäscht und mit kochender Natronlauge behandelt. Die nun kommende röthliche Lösung läfst durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kleine prismatische Krystalle fallen, die aus Alkohol, eventuell unter Hinzufügung von Thierkohle, umzukrystallisiren sind. Sie schmelzen bei 188 bis 189°, lassen sich auch sublimiren zu farblosen, etwas niedriger schmelzenden (187,5°) Nadeln und sind wenig in Wasser, sowie in kaltem Alkohol (1 Thl. bei 15° in 380 Thln. 94procentigen Alkohols) löslich. Der Körper giebt keine Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure. — Behandelt man das bei 58,5 bis 59° schmelzende *Mononitronaphtalin* mit Brom (gleiche Mol.), so erhält man neben dem schon früher (3) erwähnten sowie unten weiter zu besprechenden Monobrommononitronaphtalin (Schmelzpunkt 122,5°) noch ein *Dibrommononitronaphtalin*, $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$, das in der Mutterlauge des ersteren sich vorfindet; es erscheint aus Alkohol in gelben, in

(1) JB. f. 1878, 654. — (2) Phtalid, siehe JB. f. 1878, 624. — (3) JB. f. 1877, 429.

Wasser nicht, in Aether jedoch löslichen Nadeln, die bei 96,5 bis 98° schmelzen und oberhalb dieser Temperatur rothe Dämpfe ausstofsen. — Nimmt man etwas mehr Brom als oben angegeben zur Einwirkung auf das Nitronaphtalin, so entsteht neben den obigen Körpern noch ein Gemisch von zwei *isomeren* (α- und γ-) *Mononitronaphtalintetrabromiden*, $C_{10}H_7NO_2 . Br_4$, das in Alkohol sehr wenig löslich und daher auf die Weise von jenen zu trennen ist. *α-Mononitronaphtalintetrabromid* fällt aus heifsem Alkohol in kleinen, zu Warzen vereinigten, weifsen Nadeln aus, vom Schmelzpunkt 130,5 bis 131°. 100 Thle. Alkohol von 93,5 Proc. lösen 0,26 Thle. bei 15,2°. Erhitzt man dieselben längere Zeit mit Alkohol oder besser für sich im Oelbade auf 135 bis 137°, so gehen sie in das isomere *β-Mononitronaphtalintetrabromid* über, im letzteren Falle zugleich unter Abspaltung von Brom und Bildung des obigen Bromnitronaphtalins. Auch das β-Nitronaphtalintetrabromid ist in Alkohol wenig löslich; es schmilzt bei 142 bis 143,5° und zersetzt sich oberhalb 155°. *γ-Mononitronaphtalintetrabromid* ist weniger löslich in Alkohol als das isomere α-Derivat. 100 Thle. 93,5 procentigen Alkohols lösen davon bei 15,2° nur 0,13 Thle; der Schmelzpunkt liegt zwischen 172 und 173°. Dieser Körper zerlegt sich bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur vollständig in das *Monobrommononitronaphtalin* vom Schmelzpunkt 122,5°. — Das letztere (1) krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die in diesem bei gewöhnlicher Temperatur sich wenig lösen (1 Thl. bei 15,7° in 297 Thln. 93 procentigen Alkohols), leichter aber in Aether und anderen Mitteln löslich sind. Mit Zinn und Salzsäure giebt die Substanz ein zwischen 62 und 64° schmelzendes *Monobrommonoamidonaphtalin* (siehe weiter unten), durch Oxydation mit Permanganat *Monobromphtalsäure*, $C_6H_3Br(COOH)_2$. Diese gewinnt man durch Kochen von 15 g des Bromnitronaphtalins mit 30 bis 32 g Permanganat in 2 Litern Wasser und zwar während 2 bis 3 Stunden; das Rohproduct wird in üblicher Weise nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds und Ansäuern durch

(1) JB. f. 1877, 429.

Aether ausgeschüttelt und die Säure sodann aus Wasser umkrystallisirt. Sie zeigt prismatische weifse Nadeln, den Schmelzpunkt 174 bis 176° und geht durch Erhitzen über diesen in ein bei 131 bis 132° schmelzendes *Anhydrid* $C_6H_3Br=(CO)_2=O$ über. Dieses giebt beim Erhitzen mit Phenol, Schwefelsäure und sodann Auflösen in Kali eine purpurviolette Farbenreaction. Hiernach ist die Säure mit den beiden bekannten Monobromphtalsäuren (1) *isomer*. Da indefs der *Benzolhypothese* zufolge nur zwei isomere Monobromphtalsäuren existenzfähig sind, so meint Guareschi, die Smith'sche Säure und Seine seien trotz der abweichenden Eigenschaften der betreffenden Anhydride (die als verschieden rein zu erklären wären) möglicherweise identisch. — Aus der ersten Mutterlauge von der eben besprochenen Monobromphtalsäure liefs sich, da sie auch *Mononitrophtalsäure* enthielt, mittelst kohlens. Baryums ein *Baryumdoppelsalz* von dieser mit jener $[C_6H_3Br(COO)_2Ba]_4 . C_6H_3NO_2(COO)_2Ba$ abscheiden und zwar in gelblichen kleinen Krystallen, die in Wasser wenig löslich waren. — Das oben bereits erwähnte *Monobrommonoamidonaphtalin* $C_{10}H_6BrNH_2$ wird zweckmäfsig aus dem Nitroproducte mit Zinn und *verdünnter* Salzsäure (1 Thl. HCl 1,19 und 6 Vol. Wasser) bereitet und zwar durch Kochen während 5 bis 6 Stunden. Die in üblicher Weise durch Soda und Ausschütteln mit Aether gewonnene, zunächst braune Base kann durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden, wonach sie in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom angegebenen Schmelzpunkt (63 bis 64°) erscheint. Aus sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln läfst sie sich umkrystallisiren; sie ist auch sublimationsfähig. Das *Chlorhydrat,* $C_{10}H_6BrNH_2 . HCl$, krystallisirt in quadratischen Tafeln, aus Wasser auch in Nadeln; in Alkohol und auch etwas in Aether ist es löslich; bei 190° zersetzt es sich. Bei der Oxydation mit 2procentigem Permanganat giebt die Base die obige Monobromphtalsäure (Schmelzpunkt 172°). — Guareschi hat

(1) Faust, JB. f. 1869, 575 und Pechmann, JB. f. 1879, 588; Smith, JB. f. 1879, 548.

endlich auch das Jolin'sche Monobrommononitronaphtalin (1) durch Zinn und Salzsäure in ein *Monobrommonoamidonaphtalin* umgewandelt, das ein wenig gefärbtes, mit Wasserdampf flüchtiges, nicht krystallisirendes Oel darstellte; hiernach ist es von dem obigen Körper der gleichen Zusammensetzung als auch von dem Bromnaphtylamin Rother's (2) verschieden.

Bei einer erneuerten (3) Untersuchung über die Oxydation des *Pentachlornaphtalins* fanden Ad. Claus u. H. v. d. Lippe (4), daſs das früher (3) dabei beobachtete *Trichlornaphtochinon* gar kein Oxydationsproduct des ersteren sei, sondern vielmehr aus α-Dichlornaphtochinon sich bilde, mit welchem jenes bei den früheren Versuchen verunreinigt war. Erhitzt man reines Pentachlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (8 Thln.) von 1,5 spec. Gewicht im Rohr auf 110 bis 120°, so erhält man neben etwas Tetrachlorphtalsäure (welche sich ausschlieſslich aus der Reactionsmasse bei höherer Temperatur : 200 bis 250° bildet) (5) *Tetrachlornaphtochinon*. Dasselbe krystallisirt nach dem Abwaschen mit Wasser aus Alkohol in glänzenden gelben langen Nadeln, die unzersetzt sublimirbar sind und bei 160° schmelzen. Dieses Chinon liefert beim höheren Erhitzen mit der Salpetersäure glatt *Tetrachlorphtalsäure* (6). Hiernach geben Sie dem Chinon die Structurformel $C_6Cl_4{=}C_4H_2O_{[1]}O_{[4]}$ und dem Pentachlornaphtalin diejenige $C_6Cl_4{=}C_4H_3Cl_{[1]}$.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

Vict. Meyer (7) hat über die Constitution der *Isonitrosoverbindungen* Weiteres (8) veröffentlicht. Er untersuchte zu

(1) JB. f. 1877, 412. — (2) JB. f. 1871, 717. — (3) JB. f. 1882, 448 (Claus und Spruck). — (4) Ber. 1883, 1016. — (5) Vgl. übrigens JB. f. 1882, 448. — (6) JB. f. 1868, 477. — (7) Ber. 1883, 167. — (8) JB. f. 1882, 452.

dem Ende den von Janny (1) erhaltenen Benzyläther des *Acetoxims (Benzylacetoxim)* in seinem Verhalten gegen Reductionsmittel, da das Acetoxim selbst (2) seiner Constitution nach als *Isonitrosopropan* zu gelten hatte. Das Acetoxim zerfällt mit Säuren glatt in Aceton und Hydroxylamin, während Benzylacetoxim analog Aceton und *Benzylhydroxylamin* giebt. Letzteres zeigte sich durch sein Verhalten gegen Reductionsmittel (Jodwasserstoff) der Constitutionsformel $NH_2-O-C_7H_7$ gemäfs zusammengesetzt und zwar deshalb, weil es damit in Ammoniak und Jodbenzyl folgenden Gleichungen gemäfs zerfiel: $NH_2OC_7H_7 + H_2 = C_7H_7OH + NH_3$ und $C_7H_7OH + HJ = C_7H_7J + H_2O$. Das Benzylacetoxim hätte hiernach die *Constitutions*formel $(CH_3)_2=C=N=OC_7H_7$, so dafs in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe =N(OH) anzunehmen wäre. Auf letztere übt indefs Zinn und Salzsäure keine reducirende Wirkung aus; sie ist ferner sowohl gegen kochende Alkalien als Säuren beständig.

H. Kissel (3) fand, dafs bei der Reduction von *Nitroäthan* (5 g) in alkalischer Lösung (10 ccm Kalilauge) durch Natriumamalgam (100 g 4 procentigen Amalgams + 200 ccm Wasser) und zwar innerhalb einer Kältemischung während 24 Stunden sich eine gelbliche Substanz von der Formel einer *Aethylnitrolsäure*, $C_2H_4N_2O_3$, gebildet hatte. Aus der blau gefärbten Rohmasse, welche während der Reaction Kohlensäure und Stickstoff entweichen läfst, zieht man die Substanz durch Aether aus, wodurch man sie in feinen Nadeln erhält. Sie ist übrigens mit der bekannten Aethylnitrolsäure (4) *isomer*, schmilzt bei 75° und giebt nicht mit Alkalien eine rothe Färbung, sondern feste Salze. Nach Ihm scheint die Aethylnitrolsäure eine *Nitrosoacethydroxamsäure* $CH_3-CO-N(NO, OH)$ zu sein (5). — Secundäres *Nitropropan* giebt nach obiger Art behandelt ein *Propylpseudonitrol* (6) vom Schmelzpunkte 81°.

(1) Dieser JB.: Amine der Fettreihe. — (2) JB. f. 1882, 756. — (3) Ber. 1883, 959 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 40, 72 (Corresp.). — (4) JB. f. 1873, 304 f.; f. 1874, 307. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 452 f. (Kissel). — (6) JB. f. 1874, 309.

Nach einer weiteren (1) Mittheilung von A. Villiers (2) über das *Tetranitroäthylenbromür* ist dasselbe im reinen Zustande aus der Kaliverbindung durch Säuren nicht zu erhalten, selbst wenn man bei der Zersetzung eine ziemlich niedrige Temperatur wählt. Im ersten Momente zwar scheint dabei der reine Körper zu entstehen, der indeſs bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentbindung rasch gelb wird. Reducirt man diesen mit Natriumamalgam oder Zink in alkalischer Flüssigkeit, so zersetzt er sich total unter Entstehung von Blausäure und Ammoniak: $C_2(NO_2)_4Br_2 + 13 H_2 = 2 CNH + 2 NH_3 + 2 HBr + 8 H_2O$ (3). Giebt man zur Kaliumverbindung des Tetranitroäthylenbromürs eine zur völligen Lösung unzureichende Menge Wasser, fügt Ammoniak hinzu und leitet sodann längere Zeit (länger als einen Monat hindurch) Schwefelwasserstoff ein, so fällt neben Schwefel eine braune Substanz aus, welche man von jenem durch Erwärmen mit der Flüssigkeit und Abfiltriren trennen kann. Aus dem Filtrat fällt die Verbindung in hellbraunen Krystallen aus der Formel $C_2K_2(NO_2)_4$, welche demnach ein *Kaliumderivat* des *Tetranitroäthylenhydrürs (Tetranitroäthans)* repräsentiren. Dasselbe decrepitirt schon unterhalb 100°, aber ohne seine Zusammensetzung zu ändern; es geht lediglich dabei in Pulverform über, welche es auch allmählich bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt; bei 200° detonirt es jedoch heftig. Selbst sehr verdünnte Säuren zersetzen es total unter heftiger Explosionserscheinung. — *Monobromäthylenbromür* verliert durch ein Nitrationsgemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ein Aequivalent Brom; es verhält sich also dem Aethylenbromür nicht analog. Auch *Bromäthyl* giebt mit Salpetersäure kein glattes Umsetzungsproduct.

(1) JB. f. 1882, 436. — (2) Compt. rend. 97, 258. — (3) Die von Villiers gegebene Gleichung ist unrichtig. *(F.)*

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

S. Gabriel (1) untersuchte ein paar sogenannte Nitrosokörper, um zu entscheiden, ob sie wirklich die einwerthige Gruppe –N=O enthalten oder *Isonitroso*verbindungen (2) darstellen. Bei *Nitrosooxindol* (2) fand Er allerdings, daſs es keine eigentliche Nitrosoverbindung sei, sondern sich bilden lasse mittelst Hydroxylamin (3) aus *Isatin* (4). Zu dem Ende wurde ein Gemisch von Isatin (2 Mol.), Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und Soda (1 Mol.) (5) in wässerig-alkoholischer Lösung 24 Stunden hindurch hingestellt, sodann mit Wasser ausgefällt und die Fällung aus einem Gemisch gleicher Volume Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Das Product war in Eigenschaft und Verhalten mit dem Nitrosooxindol identisch. — Auch *o-Mononitrophenylnitrosoëssigsäure-Aethyläther* (6) gehört zu den Isonitrosoverbindungen; er lieſs sich aus dem *Aether* der *o-Mononitrophenylglyoxylsäure* (7) darstellen, den man aus der letzteren in üblicher Weise durch Alkohol und Salzsäure erhält. Auf diesen läſst man in obiger Art Hydroxylamin und Soda wirken; das Rohproduct wird auf dem Wasserbade eingedampft, das hinterbleibende Oel in Natronlauge gelöst und endlich die klare gelbe Lösung angesäuert. Die nun ausfallenden Krystalle werden aus heiſsem Wasser in langen glasglänzenden Nadeln erhalten, die in Eigenschaften und Schmelzpunkt (163 bis 163,5°) sowie Zusammensetzung sich als o-Mononitrophenylisonitrosoëssigäther erwiesen. Dieser ist in conc. Ammoniak ziemlich, in Kalilauge, selbst verdünnter, leicht löslich. *Phenylisonitrosoëssigsäureäthyläther*, C_6H_5–C(=N–OH)–$COOC_2H_5$, lieſs sich aus Phenylglyoxylsäureäther (8) gewinnen und zwar ebenfalls mittelst Hydroxylamin und Soda nach obiger Methode. Das Rohproduct wird

(1) Ber. 1883, 517. — (2) Siehe übrigens Baeyer, JB. f. 1869, 306; vgl. auch die Bildungsweise, JB. f. 1881, 785. — (3) Dieser JB.: Aldoxime (Amine der Fettreihe). — (4) JB. f. 1879, 477. — (5) Im Original steht 1/2 Mol.! wobei offenbar der Begriff des Moleküls nichts mehr gilt *(F.)*. — (6) JB. f. 1881, 782 [Anm. (1)]. — (7) JB. f. 1879, 702. — (8) JB. f. 1877, 761.

verdunstet und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Man erhält dadurch lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°, die sich in den üblichen Mitteln leicht lösen. — Derselbe berichtete über folgende Isonitrosoverbindung, das *m-Mononitrobenzaldoxim*, NO_2–C_6H_4–CH=NOH *(Isonitrosomethyl-m-nitrobenzol)*. Dieses entsteht durch Zusammenbringen von m-Nitrobenzaldehyd, das in Alkali gelöst wurde, mit Hydroxylaminchlorhydrat in Lösung. Es bildet sich eine rothgelbe Masse, aus welcher man nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure das Benzaldoxim abscheiden kann. Dasselbe spaltet sich durch Destillation mit verdünnter Salzsäure in m-Nitrobenzaldehyd, das übergeht, und Hydroxylamin, das zurückbleibt; erhitzt man den Körper indefs mit (conc.?) Salzsäure im Rohr auf 160 bis 170°, so tritt ein Zerfall in Nitrobenzoësäure und Ammoniak ein, während eine Temperatur von 130 bis 140° auf dieses Reactionsgemisch keine Einwirkung auszuüben scheint, da hierbei nach Erkalten des Rohrs das Nitrobenzaldoxim unverändert sich vorfindet. Wie ein besonderer Versuch lehrte, rührt diefs indefs davon her, dafs in der That durch Zusammenbringen von m-Nitrobenzaldehyd und chlorwasserstoffs. Hydroxylamin (nach Obigem die ersten Zersetzungsproducte des Aldoxims bei 130°) in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Nitrobenzaldoxim sich bildet. Erhitzt man aber den Aldehyd mit dem Hydroxylamin und der conc. Salzsäure auf 150 bis 160°, so entsteht wie beim directen Erhitzen des Aldoxims auf diese Temperatur Ammoniak und m-Nitrobenzoësäure. — *m-Mononitrobenzaldoximnatrium*, NO_2-C_6H_4–CH=N–ONa . 2 H_2O, erhält man durch Auflösen des Aldoxims in conc. heifser Natronlauge. Beim Erkalten der rothgelben Lösung scheiden sich derbe orangerothe Nadeln aus, die mit Alkohol abzuwaschen und über Schwefelsäure zu trocknen sind. Diese Natriumverbindung zersetzt sich bei 140 bis 150° unter schwacher Verpuffung; auch läfst sie sich (bei 120°) ohne tiefergehende Zersetzung nicht entwässern; durch Wasser wird sie zu freiem Aldoxim zerlegt. Läfst man auf letzteres Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen wirken, so erhält man

unter stürmischer Reaction *m-Mononitrobenzonitril*, NO_2–C_6H_4–CN (1), neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure, wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von NO_2–C_6H_4–CHNCl. — Anschliefsend an obige Mittheilungen theilt Vict. Meyer (2) mit, dafs *Diphenylacetoxim* (3) leicht durch Kochen von Benzophenon in wässerig-holzgeistiger Lösung mit Hydroxylamin (während drei Stunden am Rückflufskühler) sich gewinnen lasse. — Statt des freien Hydroxylamins kann man auch das salzs. Salz desselben anwenden; es tritt dann freie Salzsäure bei der Reaction auf.

Nach C. A. Lobry de Bruyn (4) erhält man bei der Einwirkung von wässerigem kaltem und concentrirtem Cyankalium (2 Mol.) auf eine alkoholische, etwa 40° warme Lösung (1 : 15) von *m-Dinitrobenzol* (5) neben Ammoniakentbindung und dunkel-weinrothe Färbung der Flüssigkeit wesentlich ein hellrothes, gut krystallisirendes Aethylderivat der Formel $C_9H_8N_2O_3$. Wie die unten zu beschreibenden Reactionen lehrten, ist es als *Oxyäthylnitrobenzonitril* $C_6H_3(NO_2, OC_2H_5, CN)$ aufzufassen. Zur Reinigung stellt man das Reactionsproduct einen Tag lang hin, filtrirt die ausgefallene schwarze Masse (das Rohproduct) ab und behandelt diese entweder mit Salpetersäure, welche einen beigemengten Farbstoff zerstört, oder mit Chloroform, welches letzteren unversehrt läfst. Für jene Operation bringt man die Säure von 1,35 spec. Gewicht allmählich hinzu, erwärmt sodann anfangs einige Tage auf dem Wasserbade, später auf dem Sandbade, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und die Masse eine hellbraune Farbe angenommen hat, fügt Wasser hinzu, filtrirt von der Fällung ab und krystallisirt diese unter Zusatz von Thierkohle mehrfach aus Alkohol um. Für die Behandlung mit Chloroform läfst man dieses auf die Rohmasse in einem Extractionsapparat etwa 6 Stunden wirken; der Rückstand des Auszuges wird sodann mit Salpeter-

(1) JB. f. 1874, 779. — (2) Ber. 1883, 822. — (3) JB. f. 1882, 758. — (4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 205. — (5) Vgl. Pfaundler und Oppenheim, JB. f. 1865, 527.

säure in obiger Weise behandelt. — Verwendet man zur Reaction mit Cyankalium statt der alkolischen eine methylalkoholische Lösung von Dinitrobenzol in übrigens der gleichen Art, so erhält man ein entsprechendes Methylderivat : *Oxymethylnitrobenzonitril*, $C_6H_3(NO_2, OCH_3, CN)$. — Das Aethylderivat krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 137°, die bei gewöhnlicher Temperatur sich in Chloroform, Aceton und Essigäther lösen, in höherer auch in Alkohol und anderen gebräuchlichen Mitteln, weniger in Aether, sehr wenig in Wasser. Aus Chloroform erhält man die Verbindung auch in rechtwinkeligen Tafeln. Sie ist (schwierig) sublimirbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, destillirt indefs im Vacuum zwischen 210 und 215°. — Das Methylderivat schmilzt bei 171° und krystallisirt aus Chloroform, Aceton sowie Aether in biegsamen Nadeln. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Rohr bei 160 bis 170° zerlegen sich sowohl das Methyl- als das Aethylderivat unter Bildung von m-Nitrophenol (1). Da bei der Reaction ein mit grünumsäumter Flamme brennendes Gas neben Kohlensäure beobachtet wurden, so lassen sich die Zersetzungen wohl durch folgende zwei resp. Gleichungen ausdrücken : I. $C_9H_8N_2O_3$ + $2HCl + 2H_2O = C_6H_4(NO_2, OH) + NH_4Cl + CO_2 + C_2H_5Cl$ und II. $C_8H_6N_2O_3 + 2HCl + 2H_2O = C_6H_4(NO_2, OH) +$ $NH_4Cl + CO_2 + CH_3Cl$. Erhitzt man die Homologen 30 bis 40 Stunden hindurch mit schwachem Barytwasser, so entstehen unter schwacher Entbindung von Ammoniak basische Körper, welche man durch Ausfällen aus ihrer Lösung in Salzsäure sowie Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Die Methylverbindung lieferte auf die Weise gelblich gefärbte Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 195°, die auch von Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden, indefs in Aether sehr wenig löslich sind. Sie besitzen die Formel $C_8H_8N_2O_4$. Dem aus dem Aethylderivat gewonnenen Körper kommt die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$ zu; im Uebrigen hat er das gleiche Aussehen wie

(1) JB. f. 1874, 465 f.

der soeben beschriebene und fast den gleichen Schmelzpunkt (197°). Alkoholisches Kali wirkt derart, daſs auch die entsprechenden Alkoholradicale neben anderen Zersetzungserscheinungen an der Reaction theilnehmen und wurde daher 1) methylalkoholisches sowie 2) äthylalkoholisches Kali a) auf das Methyl-, b) auf das Aethylderivat zur Einwirkung gebracht. Im Falle 1 a), in welchem 20 g Methylderivat in $^1/_2$ Liter Methylalkohol mit 20 g Kali in etwas Wasser unter Kochen während einer Stunde zusammenkamen, entsteht neben Ammoniak eine Verbindung $C_9H_9NO_2$. Diese erhält man aus dem Rohproduct (welches nebenbei noch die eben besprochene Substanz $C_9H_{10}N_2O_4$ enthält) auf die Weise, daſs man nach dem Erkalten die braune Lösung mit Salzsäure oder besser Kohlensäure neutralisirt, einen Theil des Alkohols abdestillirt und erkalten läſst, wobei sich weiſse Nadeln der neuen Verbindung absetzen, die durch Verdampfen des kommenden Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit heiſsem Benzol sich noch vermehren lassen. Später kann man aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisiren. Hiernach zeigt die Verbindung prismatische Nadeln oder rechtwinkelige Tafeln vom Schmelzpunkt 118°, die in warmem Alkohol sowie auch anderen Lösungsmitteln leicht, in Aether und Wasser indeſs sehr wenig löslich sind; der Siedepunkt liegt bei 310°. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 170°, so erhält man neben Kohlensäure und (wahrscheinlich) Methylchlorid Resorcin. Es scheint daher die Zersetzung nach folgendem Schema verlaufen zu sein : $C_9H_9NO_2 + 3HCl + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + 2CH_3Cl + CO_2 + NH_4Cl$. Um die Constitution des neuen Körpers zu erfahren, wurden mehrere, leider aber nicht ganz zu Ende geführte Versuche gemacht. So wurde constatirt, daſs durch starkes Barytwasser beim Kochen derselbe allmählich eine Säure $C_9H_{10}O_4$ (*Dioxymethylbenzoësäure*, Schmelzpunkt 179°), durch Schmelzen mit Kali im Ueberschuſs eine weiſse, in Nadeln krystallisirende, bei 147° schmelzende Substanz (*β-m-Dioxybenzoësäure* ?) entstand; sowie daſs er durch Erhitzen mit starker Salpetersäure in lange biegsame, bei 111° schmelzende Nadeln

der Formel $C_9H_8N_2O_4$ überging, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. — Im Falle 1b) wird ganz analog, nur mit dem Unterschiede verfahren, daſs man mindestens 6 bis 7 Stunden hindurch das Aethylderivat mit den Ingredienzien kocht. Zur Reinigung des Products behandelt man zunächst wie oben, später ist indeſs unter vermindertem Druck zu destilliren. Aut die Weise erhält man eine *Verbindung* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_2$, aus Alkohol in weiſsen prismatischen Nadeln oder rechtwinkeligen Blättchen anschieſsend, vom Schmelzpunkt 66° und Siedepunkt 250 bis 255° unter ± 177 mm Druck. — Behandelt man nach 2a) 10 g des Methylderivats, in Aethylalkohol gelöst, mit 10 g Kali in etwas Wasser zwei bis drei Stunden hindurch bei Siedehitze und reinigt die Reactionsmasse in oben angegebener Art, so erhält man den gleichen, soeben besprochenen Körper $C_{10}H_{11}NO_2$, der übrigens unter 90 mm bei 220 bis 225° destillirte. — Wird endlich nach 2b) das Aethylderivat mit äthylalkoholischem Kali in der bezeichneten Weise gekocht (während drei Stunden), so entsteht ein *Homologes* der eben abgehandelten Substanz : $C_{11}H_{13}NO_2$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Benzol in prismatischen Formen, schmilzt bei 122°, löst sich in letzterem leicht, in Alkohol weniger und in Wasser sehr wenig. Auch bei den beiden letzten Reactionen bilden sich wie in 1a) Nebenproducte, die aber nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen waren; mit den beschriebenen Hauptproducten wurden auch Reductionsversuche, indeſs ohne nennenswerthe Resultate ausgeführt.

Derselbe (1) hat auch die Einwirkung von Cyankalium auf *o-* und *p-Dinitrobenzol* studirt. Er fand, daſs das Orthoderivat damit fast nicht, das Paraderivat damit unter Entstehung eines bei 49° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers reagirt. Auf das so constatirte verschiedene Verhalten des *o-Dinitrobenzols* gegenüber seinen Isomeren kann man auch eine Trennung desselben von letzteren gründen. Man verfährt hierfür nach der im vorigen Artikel beschriebenen

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **9**, 238.

Methode, so daſs man auf 40° das Gemisch der Isomeren (100 g in $1^1/_2$ Liter Alkohol) mit Cyankalium (40 g 96- bis 98procentigem) erhitzt, mit Salpetersäure von 1,35 das Rohproduct kocht und das unangegriffene o-Dinitrobenzol mit Wasserdampf abtreibt.

Bei Seinen (1) fortgesetzten Untersuchungen über die Einwirkung von Natriummethylat auf *p-Mononitroluol* hat H. Klinger (2) gefunden, daſs die dabei sich hauptsächlich bildende rothe indifferente Substanz leicht nach folgender Vorschrift erhalten werden kann. 30 g Natrium werden in 400 bis 500 ccm Methylalkohol gelöst und sodann der Lösung 60 g p-Nitrotoluol in 250 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Man erhitzt die Mischung am Rückfluſskühler 3 bis 4 Tage hindurch, wobei sie sich zunächst purpurroth, später braun färbt und hiernach rothe Flocken abscheidet, filtrirt diese ab, wäscht sie mit dem durch Destillation der Filtrate gewonnenen Methylalkohol, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich erscheint, und kocht sie endlich andauernd mit Wasser aus. Diese Verbindung ist in den üblichen Mitteln fast ganz unlöslich; für die Analyse muſs man sie daher noch heiſs mit Alkohol und Aether ausziehen, sowie endlich bei 150° trocknen. Sie scheint die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$ und die Constitutionsformel eines *Toluylenazoxytolyls* $(C_7H_6{-}N_2O{-}C_7H_7)_n$ zu besitzen; wenigstens gelang es, sie in eine Base der Formel $(C_7H_6{-}NH_2)_n$ überzuführen. Dieselbe, *Toluylenamin,* entsteht aus der Azoverbindung durch Zinn und Salzsäure unter Erwärmen nach einiger Zeit; man versetzt das von einem kohligen Rückstand abfiltrirte Rohproduct mit rauchender Salzsäure, wodurch das *Zinndoppelsalz* (schiefwinkelige Tafeln) des neuen Amins als gelblichweiſser Niederschlag ausfällt, während dasjenige des zugleich entstandenen Toluidins in Lösung bleibt. Jenes wird zur Reinigung mit concentrirter Salzsäure gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und mittelst letzterer aus der Lösung das *salzs. Salz* des *Toluylenamins* als weiſses Krystallmehl gefällt. Die hieraus

(1) JB. f. 1882, 599 f. — (2) Ber. 1883, 941.

durch Ammoniak gewonnene freie Base krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 228° (zu einer rothen Flüssigkeit), die in den gleichen Formen vorsichtig sublimirt werden können. In Methylalkohol ist sie ziemlich, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich; aus letzterem erscheint sie in gelben, rasch verwitternden Prismen. Durch Eisenchlorid wird der trockne Körper sogleich grünlichschwarz, seine alkoholische Lösung vorübergehend blaugrün gefärbt. Das *salzs. Salz* C_7H_8N . HCl oder wahrscheinlicher $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl$ krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden gelben Nadeln oder gelben, braun fluorescirenden Tafeln, die am Lichte sowie durch Wasser dissociirt zu werden scheinen und bei 234° sich zersetzen. Das *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, zeigt gelbliche Nadeln, die bei 100 bis 110° zu einem sammtglänzenden rothbraunen Pulver werden. Essigsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit der Base eine *Acetylverbindung* $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$, die aus Alkohol in perlmutterglänzenden, schwach bräunlichen Blättchen krystallisirt, welche zwischen 212 und 216° unter Zersetzung schmelzen. — Läſst man auf nitrotoluolhaltiges *Nitrobenzol* Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit hindurch einwirken, so erhält man *Tolylazophenylcarbonsäure*, C_7H_7–N_2–C_6H_4–COOH, eine fleischfarbene, aus den gelben Lösungen ihrer Alkalisalze auszufällende Substanz, welche aus Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig und Benzol) in gelblichen Flocken krystallisirt und bei 237° schmilzt; sie ist in glänzenden rothgelben Flittern sublimirbar. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit denjenigen schwerer Metalle bräunlichgelbe Niederschläge, von denen die *Silberverbindung* die Formel C_7H_7–N_2–C_6H_4–COOAg besitzt. — Schwefeläthyl reagirt auf *Mononitrobenzol* unter Bildung der folgenden, bis jetzt nicht näher untersuchten Basen : $(C_6H_5NHC_2H_5)_2PtH_2Cl_6$ (Siedepunkt 198 bis 208°) und $[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2PtH_2Cl_6$ (Siedepunkt 210 bis 215°).

Nach Ad. Claus und H. Becker (1) ist das *Trinitro-*

(1) Ber. 1883, 1596.

toluol (vom Schmelzp. 82° ?) (1) ein sogenanntes symmetrisches Benzolderivat = $C_6H_2CH_{3[1]}NO_{2[2]}NO_{2[4]}NO_{2[6]}$, weil es durch Erhitzen mit Salpetersäure (dem zehnfachen Gewicht) auf 180° im Rohr in das „symmetrische“ *Trinitrobenzol* (2) überzuführen ist. Die *Anilin*verbindung (3) des letzteren konnten Sie durch Ferricyankalium und Soda in Pikrinsäure überführen; wodurch Sie die Constitution des Toluolderivats als „über jeden Zweifel sicher gestellt“ betrachten. — Dieselben untersuchten ferner von Neuem (4) das „flüssige“ *Dinitrotoluol* (aus o-Nitrotoluol) und zwar in der Erwartung, daſs in demselben auſser den zwei festen Dinitrotoluolen (5) darin noch ein isomeres flüssiges vorhanden sei. Sie fanden indeſs, daſs bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf neben diesen Dinitrotoluolen nur Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 81° (1), sowie etwas (flüssiges) o-Mononitrotoluol in die Vorlage gingen.

Die im vorigen JB. bereits kurz angeführte Untersuchung von Volhardt (6) über die Krystallform von β-*Trinitrotoluol* hat folgendes Resultat (7) ergeben: Krystallsystem triklin; a : b : c = 0,6657 : 1 : 0,6228; α = 78°29′, β = 92°25′, γ = 100°41′; A = 78°44′, B = 90°18′, C = 100°24′; beobachtete Flächen: (110) ∞P′, $(1\bar{1}0)$ ∞′P, (011) $\breve{P}$∞′, (101) ′$\bar{P}$′∞, $(01\bar{1})$ ′$\breve{P}$,∞, $(10\bar{1})$ $\bar{P}$, (010) ∞$\breve{P}$∞, (011) 0P; die Krystalle sind prismatisch nach der Axe (011). Winkel (010) : (110) = 48°48′; (010) : $(01\bar{1})$ = 49°23′; $(01\bar{1})$: $(10\bar{1})$ = 45°59′; (110) : $(01\bar{1})$ = 66°8′; (110) : $(10\bar{1})$ = 47°46′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $(01\bar{1})$; eine optische Axe steht fast senkrecht zur Spaltungsfläche $(01\bar{1})$.

(1) JB. f. 1875, 377; f. 1879, 395. — (2) JB. f. 1876, 375; f. 1878, 434 f.; f. 1882, 454 ff. — (3) JB. f. 1878, 435. — (4) JB. f. 1874, 754; f. 1882, 536. — (5) JB. f. 1869, 403; f. 1879, 395. — (6) JB. f. 1882, 456. — (7) Ann. Chem. **215**, 370 f.

Amine der Fettreihe.

H. Topsoë (1) untersuchte eine große Anzahl von *Aminen* der Fettreihe krystallographisch. Da die Angabe der Winkelmessungen selbst im Auszuge einen viel zu großen Raum beanspruchen würde, so soll im Folgenden lediglich das Krystallsystem sowie Axenverhältniß a : b : c der Verbindungen angegeben werden. — *Methylamin-Goldchlorid*, 1) $N(CH_3)H_2Cl . AuCl_3 . H_2O$ rhombisch; 0,2698 : 1 : 0,2322; 2) $N(CH_3)H_2Cl . AuCl_3$ monosymmetrisch; 2,533 : 1 : 1,637; $\beta = 72^{0}30'$. *Methylamin-Kupferchlorid*, $[N(CH_3)H_2Cl]_2 . CuCl_2$, rhombisch; 0,972 : 1 : 0,833. *Methylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(CH_3)H_2Cl]_2 . HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,6030 : 1 : 0,8488; $\beta = 83^{0}40'$; 2) $N(CH_3)H_2Cl . HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,2589; 3) $N(CH_3)H_2Cl . 2 HgCl_2$, rhombisch; 0,7632 : 1 : 0,4853. *Dimethylamin-Platinchlorid*, $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2 . PtCl_4$, rhombisch; 0,9956 : 1 : 0,9764. *Dimethylamin-Platinbromid*, $[N(CH_3)_2H_2Br]_2 . PtBr_4$, rhombisch; 0,9972 : 1 : 0,9939. *Dimethylamin-Goldchlorid*, $N(CH_3)_2H_2Cl . AuCl_3$, monosymmetrisch; 2,1915 : 1 : 3,1908; $\beta = 81^{0}56'$. *Dimethylamin-Kupferchlorid*, 1) $[N(CH_3)_2H_2Cl]_3 . CuCl_2$, zerfließlich; 2) $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2 . CuCl_2$, rhombisch (?); 0,895 : 1 : 0,688; 3) $N(CH_3)_2H_2Cl . CuCl_2$, monosymmetrisch; 1,6675 : 1 : 1,3840; $\beta = 82^{0}23,5'$. *Dimethylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2 . HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,6515 : 1 : 0,4555; $\beta = 85^{0}4'$; 2) $N(CH_3)_2H_2Cl . 2 HgCl_2$, monosymmetrisch; 2,3437 : 1 : 1,5032; $\beta = 76^{0}13'$; 3) $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2 . 5 HgCl_2$, asymmetrisch; 1,9605 : 1 : 0,8685; $\alpha = 95^{0}5,5'$, $\beta = 98^{0}40,5'$, $\gamma = 90^{0}17'$. *Trimethylamin-Platinchlorid*, $N(CH_3)_3HCl . PtCl_4$, regulär. *Trimethylamin-Platinbromid*, $N(CH_3)_3HBr . PtBr_4$, Cubooctaëder oder Hexaëder. *Trimethylamin-Goldchlorid*, $N(CH_3)_3HCl . AuCl_3$, monosymmetrisch; 0,8546 : 1 : 0,8564; $\beta = 81^{0}29'$. *Trimethylamin-Kupferchlorid*, $N(CH_3)_3HCl . CuCl_2 . 2 H_2O$, monosymmetrisch; 1,0617 : 1 : 0,9583; $\beta = 88^{0}10'$. *Trimethylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(CH_3)_3HCl]_2 . HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,7033 : 1 : 0,4698; $\beta = 87^{0}57'$;

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 246 bis 296 (Ausz.); Ann. Phys. Beibl. 7, 826.

2) $N(CH_3)_3HCl . HgCl_2$, monosymmetrisch; 1,6165 : 1 : 1,6538; $\beta = 82°42'$; 3) $N(CH_3)_3HCl . 2 HgCl_2$, asymmetrisch; 0,9033 : 1 : 0,4042; $\alpha = 94°46,5'$, $\beta = 98°48,5'$, $\gamma = 87°46'$; 4) $N(CH_3)_3 HCl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,1075. *Tetramethylammonium-Platinchlorid*, $[N(CH_3)_4Cl]_2 . PtCl_4$, reguläre Octaëder. *Tetramethylammonium-Platinbromid*, $[N(CH_3)_4Br]_2 . PtBr_4$, reguläre Octaëder. *Tetramethylammonium-Goldchlorid*, $N(CH_3)_4Cl. AuCl_3$, tetragonal; 1 : 0,8965. *Tetramethylammonium-Kupferchlorid*, $[N(CH_3)_4Cl]_2 . CuCl_2$, rhombisch; 0,5969 : 1 : 0,7973. *Tetramethylammonium-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(CH_3)_4Cl]_2 . HgCl_2$, rhombisch; 0,5766 : 1 : 0,7893; 2) $N(CH_3)_4Cl . HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,5657 : 1 : 0,4813; $\beta = 86°27'$; 3) $N(CH_3)_4Cl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,0002. *Aethylamin-Platinchlorid*, $[N(C_2H_5)H_2Cl]_2 . PtCl_4$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,1965. *Aethylamin-Platinbromid*, $[N(C_2H_5)H_2Br]_2 . PtBr_4$, mit dem vorigen isomorph; 1 : 1,1468. *Aethylamin-Goldchlorid*, $N(C_2H_5)H_2Cl . AuCl_3$, monosymmetrisch; 2,5838 : 1 : 1,6566; $\beta = 70°16,5'$. *Aethylamin-Kupferchlorid*, $[N(C_2H_5)H_2Cl]_2 . CuCl_2$, rhombisch; 0,9980 : 1 : 0,9532. *Aethylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(C_2H_5)H_2Cl]_2 . HgCl_2$, tetragonal; 1 : 0,9243; 2) $N(C_2H_5) H_2Cl . 2 HgCl_2$, rhombisch; 0,8059 : 1 : 0,4889; 3) $N(C_2H_5)H_2Cl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 0,9955. *Diäthylamin-Platinchlorid*, $[N(C_2H_5)_2H_2Cl]_2 . PtCl_4$, monosymmetrisch; 1,3034 : 1 : 1,2203; $\beta = 85°31,5'$. *Diäthylamin-Platinbromid*, $[N(C_2H_5)_2 H_2Br]_2 . PtBr_4$, monosymmetrisch; 1,3176 : 1 : 1,2247; $\beta = 85°56,5'$. *Diäthylamin-Goldchlorid*, $N(C_2H_5)_2H_2Cl . AuCl_3$ (?), rhombisch; 0,7954 : 1 : 0,4835. *Diäthylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $N(C_2H_5)_2H_2Cl . HgCl_2$, rhombisch; 0,9853 : 1 : 0,4624; 2) $[N(C_2H_5)_2H_2Cl]_2 . 5 HgCl_2$, dimorph; α-Modification monosymmetrisch; 1,820 : 1 : 0,6873; $\beta = 83°29,5'$; β-Modification wahrscheinlich auch monosymmetrisch; 3) $N(C_2H_5)_2H_2Cl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,1836. *Triäthylamin-Platinchlorid*, $[N(C_2H_5)_3HCl]_2 . PtCl_4$, monosymmetrisch; 1,4979 : 1 : 1,2665; $\beta = 84°29'$. *Triäthylamin-Platinbromid*, $[N(C_2H_5)_3HBr]_2 . PtBr_4$, monosymmetrisch; 1,4820 : 1 : 1,5373; $\beta = 86°16,5'$. *Triäthylamin-Goldchlorid*, $N(C_2H_5)_3HCl.AuCl_3$, monosymmetrisch; 0,8231

: 1 : 0,7840; $\beta = 77^0 21'$. *Triäthylamin-Kupferchlorid*, $[N(C_2H_5)_3 HCl]_2 . CuCl_2$, monosymmetrisch; 1,0674 : 1 : 0,9745; $\beta = 81^0 44'$. *Triäthylamin-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(C_2H_5)_3HCl]_2 . HgCl_2$, hexagonal; 1 : 0,8451; 2) $N(C_2H_5)_3HCl . 2 HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,7353 : 1 : 0,3560; $\beta = 85^0 42'$; 3) $N(C_2H_5)_3HCl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,0170. *Tetraäthylammonium-Platinchlorid*, $[N(C_2H_5)_4Cl]_2 . PtCl_4$, monosymmetrisch; 0,9875 : 1 : 0,9348; $\beta = 89^0 14'$. *Tetraäthylammonium-Goldchlorid*, $N(C_2H_5)_4 Cl . AuCl_3$, monosymmetrisch; 1,1498 : 1 : 1,3024; $\beta = 87^0 58'$. *Tetraäthylammonium-Kupferchlorid*, $[N(C_2H_5)_4Cl]_2 . CuCl_2$, tetragonal; 1 : 0,8865. *Tetraäthylammonium-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(C_2H_5)_4Cl]_2 . HgCl_2$, tetragonal; 1 : 1,2190; 2) $N(C_2H_5)_4Cl . HgCl_2$, asymmetrisch; 0,6256 : 1 : 0,4946; $\alpha = 91^0 43'$; $\beta = 93^0 27,5'$; $\gamma = 90^0 54,5'$; 3) $N(C_2H_5)_4Cl . 2 HgCl_2$, asymmetrisch; 1,3265 : 1 : 1,3227; $\alpha = 83^0 29'$; $\beta = 109^0 50'$; $\gamma = 116^0 15'$; 4) $N(C_2H_5)_4Cl . 3 HgCl_2$, monosymmetrisch; 2,5200 : 1 : 3,2277; $\beta = 88^0 38'$; 5) $N(C_2H_5)_4Cl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,0512. *Methyltriäthylammonium-Platinchlorid*, $[NCH_3(C_2H_5)_3 Cl]_2 . PtCl_4$, tetragonal; 1 : 1,0108. *Methyltriäthylammonium-Goldchlorid*, $NCH_3(C_2H_5)_3Cl . AuCl_3$, tetragonal; 1 : 0,8016. *Methyltriäthylammonium-Kupferchlorid*, $[NCH_3(C_2H_5)_3Cl]_2 . CuCl_2$, tetragonal; 1 : 1,477. *Methyltriäthylammonium-Quecksilberchlorid*, 1) $[NCH_3(C_2H_5)_3Cl]_2 . HgCl_2$, tetragonal; 1 : 1,0737; 2) $[NCH_3 (C_2H_5)_3Cl]_4 . 5 HgCl_2$, monosymmetrisch; 1,3625 : 1 : 1,0205; $\beta = 74^0 46'$; 3) $NCH_3(C_2H_5)_3Cl . 2 HgCl_2$, monosymmetrisch; 0,8073 : 1 : 0,3641; $\beta = 87^0 23'$. *Dimethyldiäthylammonium-Platinchlorid*, $[N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl]_2 . PtCl_4$, tetragonal; 1 : 1,0875. *Dimethyldiäthylammonium-Goldchlorid*, $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl . AuCl_3$, tetragonal; 1 : 0,8466. *Dimethyldiäthylammonium-Quecksilberchlorid*, 1) $[N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl]_2 . HgCl_2$, rhombisch; 0,766 : 1 : 0,866; 2) $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl . HgCl_2$, wahrscheinlich rhombisch; 0,8571 : 1 : 0,4676; 3) $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl . 2 HgCl_2$, rhombisch; 0,8214 : 1 : 0,9187; 4) $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl . HgCl_2$ (?), hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,0855. *Trimethyläthylammonium-Platinchlorid*, $[NC_2H_5(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, regulär. *Trimethyläthylammonium-Goldchlorid*, $NC_2H_5(CH_3)_3Cl . AuCl_3$, tetragonal; a : c = 1 : 0,8693.

Trimethyläthylammonium-Quecksilberchlorid, 1) $[NC_2H_5(CH_3)_3Cl]_2 . HgCl_2$, rhombisch; 0,7263 : 1 : 0,8458; 2) $NC_2H_5(CH_3)_3Cl . HgCl_2$, monosymmetrisch; 1,7675 : 1 : 0,8137; β = 88°33′; 3) $NC_2H_5(CH_3)_3Cl . 2 HgCl_2$, rhombisch; 0,8373 : 1 : 0,3847. *Trimethyläthylammonium-Kupferchlorid*, $[NC_2H_5(CH_3)_3Cl]_2 . CuCl_2$, rhombisch; 0,856 : 1 : 0,589. *Propylamin-Platinchlorid,* $[N(C_3H_7)H_3Cl]_2 . PtCl_4$, monosymmetrisch; 1,6536 : 1 : 1,4135; β = 75°33,5′. *Propylamin-Goldchlorid,* $N(C_3H_7)H_3Cl . AuCl_3$, monosymmetrisch; 2,9405 : 1 : 1,493; β = 74°34,5′. *Propylamin-Quecksilberchlorid,* 1) $N(C_3H_7)H_3Cl . 2 HgCl_2$, hexagonal; 1 : 0,5324; 2) $N(C_3H_7)H_3Cl . 5 HgCl_2$, hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 1,0290. — An obige Untersuchungen knüpft Topsoë Betrachtungen an, nach welchen Er die betreffenden Körper in bestimmte Gruppen theilt und diesen bestimmte allgemeine krystallographische Eigenschaften zuweist; auf welche allerdings hier nicht näher eingegangen werden kann.

A. W. Hofmann (1) untersuchte die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf *Amine. Methyl-* und *Aethylamin* liefern, wenn ihre salzs. Lösung mit (2 Mol.) Brom und der entsprechenden Menge Alkali versetzt wird, die resp. Verbindungen CH_3NBr_2 und $C_2H_5NBr_2$, und ähnliche Körper entstehen auf gleiche Weise aus den höheren Gliedern von Aminen der Fettreihe. Es gelang ferner derart, ein *Monobromconiin,* $C_8H_{16}NBr$ (2), aus Coniin zu bereiten. Läfst man auf dasselbe eine Säure wirken, so entsteht eine *coniin*ähnliche *Base* der Formel $C_8H_{15}N$, die bei 158° siedet und ein tertiäres Amin darstellt. Von dem Coniin unterscheidet sie sich, abgesehen von Siedepunkt und Zusammensetzung, auch durch die Bildung eines schwerlöslichen Pikrats. Alkalien indefs liefern mit der Verbindung $C_8H_{16}NBr$ eine zwar in der Zusammensetzung mit der besprochenen ($C_8H_{15}N$) gleiche, aber in ihren Eigenschaften durchaus verschiedene *Base.* Letztere ist ein secundäres Amin, also $C_8H_{14}NH$ zu formuliren, siedet bei 173°, liefert ein leicht krystallisirendes Platinsalz uud ist sonst wie die obige dem

(1) Ber. 1883, 558. — (2) Formel des Coniins siehe JB. f. 1881, 925 f.

Coniin ähnlich. Aus diesen beiden Basen, $C_8H_{15}N$ und $C_8H_{14}NH$, erhält man durch Reductionsmittel *Coniin*. — *Piperidin* wird durch Brom lebhaft, aber nicht in so einfacher Weise wie Coniin angegriffen; es bilden sich Zwischenproducte, die neben Brom auch Sauerstoff enthalten, von denen der Körper $C_5H_7Br_2NO$ eine schön krystallisirte Verbindung repräsentirt.

R. Behrend (1) theilte Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Sulfurylchlorid* auf secundäre *Amine* ausführlicher mit. Nachzutragen ist Folgendes: *Tetramethylsulfamid* giebt durch Erhitzen mit Salzsäuregas im Oelbade bei 120° neben salzs. Dimethylamin das bereits beschriebene *Dimethylamidosulfurylchlorid* $SO_2[Cl, N(CH_3)_2]$ vom Siedepunkte 182 bis 183°. Bringt man letzteres (1 Mol.) mit Anilin (etwas mehr als 2 Mol.) ohne Verdünnungsmittel im Kölbchen zusammen, so entsteht nach einiger Zeit unter beträchtlicher Wärmeentbindung *Dimethylphenylsulfamid*, $SO_2[N(CH_3)_2, NHC_6H_5]$, neben salzs. Anilin. Aus dem in Alkohol gelösten Rohproduct läfst sich das Sulfamid durch stark verdünnte Salzsäure abscheiden und mittelst der gleichen Operation reinigen; es zeigt sodann weifse kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 84 bis 85°, die auch in Aether löslich sind. Sättigt man damit heifse Natronlauge und läfst danach erkalten, so krystallisirt die *Natriumverbindung* $SO_2[N(CH_3)_2, N(C_6H_5)Na]$ aus, die in Alkohol und Wasser sich löst. Dieselbe wird durch Auflösen der abgeprefsten Krystalle in Alkohol, Verdunsten der Lösung im Vacuum und Waschen der erhaltenen Krystalle mit Aether, worin sie unlöslich sind, gereinigt. — Zinn und Salzsäure reduciren das *Dimethylamidosulfurylchlorid* zu chlorwasserstoffs. Monomethylamin neben Schwefelwasserstoff; Zinkstaub giebt damit nach dem Erwärmen *Tetramethylsulfamid* neben schwefliger Säure: $2 SO_2[Cl, N(CH_3)_2] + Zn = SO_2[N(CH_3)_2]_2 + SO_2 + ZnCl_2$.

E. Erlenmeyer (3) lieferte eine rein theoretische Erörterung über die Constitution der *Nitrosamine* (4). Er hält dafür,

(1) Ann. Chem. 222, 116. — (2) JB. f. 1881, 405; f. 1882, 994 f., 995 f. — (3) Ber. 1883, 1457. — (4) JB. f. 1878, 458.

dafs z. B. das *Methylphenylnitrosamin* (1) nicht das Radical NO enthalte, sondern folgendermafsen constituirt sei : (C_6H_5, CH_3) $=(=\overset{v}{N}=N-)=O$; wonach in dieser Verbindung das zweiwerthige Radical N_2O sowie das eine der Stickstoffatome fünf-, das andere dreiwerthig anzunehmen wäre.

Ad. Claus und E. A. Merck (2) stellten eine Reihe *cyanwasserstoffs.* Salze von *Aminen* dar und zwar nach verschiedenen Methoden; wobei sie fanden, dafs eine directe Vereinigung der Blausäure mit den Basen im Allgemeinen nicht stattfand und dafs hauptsächlich die Gewinnung dieser Verbindungen mittelst Doppelzersetzung der schwefels. Salze von den Aminen mit Cyanbaryum zu ermöglichen sei. — *Anilin* löst sich in Cyanwasserstoffsäure, ohne dafs es möglich wäre, eine blaus. Verbindung durch Aether aus der Lösung auszuziehen; versetzt man indefs die letztere mit *Quecksilbercyanid*, so erhält man das *Doppelsalz* $C_6H_5NH_2 . HCN . Hg(CN)_2$, das aus Aether in Tafeln anschiefst, die in den gebräuchlichen Mitteln löslich sind. Quecksilbercyanid kann bisweilen mit Jodiden von Ammoniumbasen eine Reaction herbeiführen; aber auf diesem Wege scheinen allgemein wie im obigen Falle Quecksilberdoppelsalze zu entstehen. Bringt man beispielsweise *Tetramethylammoniumjodid* mit *Quecksilbercyanid* zusammen, so erhält man eigenthümlicher Weise zwei *isomere* Doppelsalze der allgemeinen Formel $(CH_3)_4NJHg(CN)_2$, von denen das eine weifs, das andere gelb gefärbt erscheint. Das weifse ist das leichter lösliche; dasselbe läfst sich schwierig und nur auf die Weise rein erhalten, dafs man es rasch nach dem Auskrystallisiren sammelt. Schon durch mehrtägiges Stehen, durch scharfes Trocknen sowie durch längeres Kochen der wässerigen Lösung geht es allmählich in das isomere gelbe Salz über; vollständig kann man es in letzteres durch längeres Erhitzen auf 200° verwandeln. Dem weifsen Salz geben Sie die Formel $(CH_3)_4NJ . Hg(CN)_2$, während Sie annehmen, dafs das gelbe nicht ein Quecksilbercyanid-

(1) JB. f. 1877, 500. — (2) Ber. 1883, 2737 bis 2748.

doppelsalz, sondern eine Verbindung von *Jodcyanquecksilber* mit *Tetramethylammoniumcyanid* $(CH_3)_4NCN . HgJ(CN)$ sei; namentlich deshalb, weil dieses Salz auf Zusatz von Salpetersäure sogleich die Hälfte des Quecksilbergehalts als Jodid ausfällt. (Aus Cyanquecksilber und Jodkalium ließsen sich keine isomeren Verbindungen, sondern nur ein einziges Salz erhalten, das mit Salpetersäure Quecksilberjodid abscheidet.) — In der oben bezeichneten Weise aus den schwefels. Salzen von Aminen mittelst Cyanbaryum haben Claus und Merck folgende Blausäureverbindungen erhalten, wobei zu bemerken ist, daſs die betreffenden schwefels. Salze derart bereitet wurden, daſs die Ammoniumjodide mit Silberoxyd zersetzt und die entstehenden Hydroxyde mit Schwefelsäure neutralisirt wurden. Nach der Umsetzung ist das Filtrat vom Baryumsulfat-Niederschlage einfach zur Krystallisation zu verdampfen. *Tetramethylammoniumcyanid* erhielten Sie im Gegensatz zu Thompson (1) im reinen analysirbaren Zustande. Es bildet sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether wie Chloroform lösliche Krystalle der Formel $(CH_3)_4N-CN$, die im Uebrigen das von Thompson angegebene Verhalten zeigen. Das daraus durch Verdampfen der gemischten Lösungen bereitete *Tetramethylammoniumcyanid-Quecksilbercyanid* $(CH_3)_4N-CN . Hg(CN)_2$ krystallisirt in weiſsen groſsen Säulen vom Schmelzpunkt 275°. Aus diesen läſst sich durch Kochen mit Quecksilberjodid das oben erwähnte gelbe Salz erhalten. Das entsprechende *Tetramethylammoniumcyanid-Cyansilber* (2) erscheint nach Ihnen in wasserhellen, bei 208° schmelzenden Säulen. *Tetramethylammoniumcyanid-Kobaltidcyanid*, $[(CH_3)_4N]_6Co_2(CN)_{12} . 13 H_2O$, mittelst Kobaltcyanür sowie Abdampfen der Lösung desselben in Tetramethylammoniumcyanid bei Luftzutritt bereitet, krystallisirt in hellgelben Tafeln. *Tetramethylammoniumcyanid-Ferrocyanid*, $[(CH_3)_4N]_4Fe(CN)_6 . 13 H_2O$ (aus den Componenten), ist mit dem von Barth (3) dargestellten *Tetramethylammonium-*

(1) Dieser JB. S. 481. — (2) Vgl. Thompson, daselbst. — (3) JB. f. 1875, 286.

eisencyanür identisch. — *Aethylcinchonidincyanid*, $C_{19}H_{22}N_2O$ C_2H_5–CN (aus dem Jodäthylcinchonidin (1)), mufs etwas sorgfältiger in der Weise bereitet werden, dafs man die auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengte Lösung der zersetzten Stoffe über Schwefelsäure zum Krystallisiren resp. zur Trockne bringt. Die trockene Masse wird sodann in warmem Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur Trübung versetzt; wonach allmählich weifse Nadeln der neuen Verbindung ausfallen, die mit Alkohol-Aether abzuwaschen sind. Dieselbe ist in Wasser leicht, schwieriger in Alkohol, nicht löslich in Aether, sowie Chloroform; sie schmilzt unter Zersetzung bei 140°. — *Aethylchinincyanid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5$–CN, ist analog dem vorigen Salz zu bereiten; es bildet wie dieses weifse Nadeln, indefs vom Schmelzpunkt 90°; zwischen 95 und 100° zersetzt es sich. Beide Alkaloïdsalze werden durch Kohlensäure (der Luft) angegriffen. — *Aethylstrychnincyanid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2C_2H_5$–CN endlich, das man gleichfalls analog dem Cinchonidinsalz erhält, reinigt man übrigens besser auf die Art, dafs man die im Exsiccator erhaltene braune Masse in heifsem absolutem Alkohol löst und ruhig hinstellt. Nach einigen Tagen scheiden sich aus der Lösung gelbe Nadeln aus, die mittelst des gleichen Mittels umkrystallisirt werden können und danach rein weifs erscheinen. Diese, welche bei 105° schmelzen, verhalten sich sonst den beschriebenen Alkaloïdcyanüren analog.

In Verfolg Seiner (2) Untersuchungen über die *Amidine* hat A. Pinner (3) nun auch, analog der Bildung von *Dibenzimidin* (4) aus Benzamidin, einen ähnlichen Körper aus *Formamidin* (5) darzustellen versucht. Da letzteres im freien Zustande nicht darstellbar ist, so wurde aus dem Hydrochlorat das essigs. Salz gewonnen und daher in der Art die Reaction

(1) JB. f. 1880, 974 f. — (2) Pinner und Klein, Umwandlung der Nitrile in Amide und Imide, JB. f. 1878, 836 f. — (3) Ber. 1883, 1659. — (4) Dibenzenylimidoimid, JB. f. 1878, 837. — (5) Formimidoamid, vgl. JB. f. 1878, 839, und namentlich Gautier (Base aus Blausäure), JB. f. 1867, 855.

mit Essigsäureanhydrid ausgeführt, dafs Er ersteres Salz mit einer äquivalenten Menge Natriumacetat unter Hinzufügung von Essigsäureanhydrid etwa eine halbe Stunde hindurch kochte. Das nach dem Erkalten der Masse mit Wasser abgeschiedene Salz ist ein Gemenge des neuen Körpers mit Kochsalz, von welchem letzteres durch Uebergiefsen mit der vierfachen Menge Wasser abzutrennen ist. Das Ungelöste mufs danach aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Auf die Weise erhält man zwar nicht ein Imidin, sondern *Diacetylformamidin*, $CH\equiv(=NC_2H_3O, -NHC_2H_3O)$, das in kurzen dicken glasglänzenden Prismen krystallisirt, die bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, sublimiren. — Viel weniger glatt verläuft die Einwirkung von *Propionamidin* (1) auf Essigsäureanhydrid. Als in analoger Weise wie oben salzs. Propionamidin mit der äquivalenten Menge Natriumacetat und so viel Essigsäureanhydrid versetzt, dafs die Masse dickflüssig war, sowie danach eine Stunde hindurch zum Kochen erhitzt wurde, so fiel zwar später auch beim Hinzufügen von Alkohol ein Salz aus, das sich aber wesentlich als Kochsalz erwies. Das Filtrat davon enthielt eine *Base*, die nach Zusatz von Natronlauge mittelst Aether demselben entzogen werden konnte und welche übrigens auch aus der eingeengten alkalischen Lösung, worin sie sich befand, auskrystallisirte. Dieselbe besafs die Zusammensetzung $C_8H_{13}N_3$, schmolz bei 204° und löste sich in kaltem schwer, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Unterhalb ihres Schmelzpunktes sublimirt sie in weifsen Prismen; das *Platinsalz*, $C_8H_{13}N_3 . 2HCl . PtCl_4 . 3H_2O$, krystallisirt in grofsen rothen, anscheinend monoklinen Tafeln aus. Ueber die Constitution der neuen Base läfst sich bis jetzt nichts mittheilen.

A. Ladenburg (2) erhielt bei der Reduction des *Trimethylencyanürs* (3) zunächst ein Diamin : *Pentamethylendiamin*, $C_5H_{10}(NH_2)_2$. Man operirt in ätherischer Lösung mittelst Zink und Salzsäure, zerlegt die entstandenen Chlorhydrate durch

(1) JB. f. 1878, 340. — (2) Ber. 1883, 1149. — (3) Trimethylen, siehe JB. f. 1881, 347; Trimethylenbromür, JB. f. 1879, 385.

Natron, destillirt mit überhitztem Wasserdampf (aus einer Kupferblase), neutralisirt das Destillat mit Salzsäure und fällt mit Jodjodkalium. Das erhaltene Perjodid kann danach mit Silber und Chlorsilber ins *Chlorhydrat* überführt werden, wodurch man letzteres als eine in farblosen Prismen krystallisirende, wenig hygroskopische Masse erhält. Das entsprechende *Goldsalz* zeigt hellgelbe, leicht lösliche Krystalle, das *Platinsalz*, $C_5H_{10}(NH_2)_2 . 2HCl . PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben langen Prismen. Die freie (übrigens nicht analysirte) Base ist ziemlich beständig; sie wird kaum beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° oder auch (des Chlorhydrats) mit Wasser auf 220° verändert. Erhitzt man sie indefs mit überschüssigem Natron auf 250 bis 270°, so wird Ammoniak abgespalten und es scheint eine Base von der Zusammensetzung des *Piperidins* zu entstehen. Eine solche, die aber mit letzterem wahrscheinlich nicht identisch ist, bildet sich auch als Nebenproduct von der Darstellung des Pentamethylendiamins; das *Platinsalz* dieser letzteren Base war nach der Formel $(C_5H_{11}N)_2PtCl_6H_2$ zusammengesetzt; Ladenburg ist geneigt, dieselbe für ein *Imin (Aethylenpropylenimin* $(-C_3H_6-C_2H_4-)NH$?) zu halten.

C. Schramm (1) berichtete über einige organische *Hydroxylaminderivate.* Erhitzt man auf dem Wasserbade am Rückflufskühler in Alkohol gelöstes *Monobromacetophenon* mit (mehr als 2 Mol.) salzs. Hydroxylamin 12 Stunden hindurch, so erhält man eine Verbindung der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$. Dieselbe wird in üblicher Weise nach dem Verdampfen des Alkohols durch Aether ausgezogen; sie zeigt zunächst ein gelbliches, bald erstarrendes Oel, das man auf die Weise reinigt, dafs man die abgeschiedenen Krystalle mit Benzol längere Zeit hindurch wäscht, sodann in etwas verdünnter Natronlauge löst, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und die Masse mit Aether auszieht. Danach zeigt der Körper den Schmelzpunkt 162 bis 163°; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in heifsem Wasser und Benzol. Der Bildung nach besitzt er die

(1) Ber. 1883, 2183.

Constitution C_6H_5-C(=NOH)-CH_2-NH(OH); sein *Silbersalz*, $C_8H_9AgN_2O_2$, welches aus der ammoniakalischen Lösung durch conc. Silbernitrat als hellgelber Niederschlag fällt, stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein gelbes Pulver vor. — Bringt man in analoger Weise *Benzylchlorid* (3 g) mit salzs. Hydroxylamin (3 g), in Wasser resp. Alkohol gelöst, sowie nach Hinzufügung von krystallisirter Soda (6 g) auf dem Wasserbade, indeſs nur $^1/_2$ Stunde, zusammen, so erhält man *Dibenzylhydroxylamin*, $(C_6H_5CH_2)_2$=NOH. Dieſs ist ein Körper, der aus dem Rohproduct in weiſsen feinen, zolllangen Nadeln sich abscheidet, die abzufiltriren und mit Wasser zu waschen sind. Dieselben schmelzen bei 123°, lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in heiſsem Wasser, nicht in Ammoniak, Natron und Salzsäure. Indeſs läſst sich doch ein *chlorwasserstoffs. Salz* $(C_7H_7)_2$NOH . HCl auf die Weise daraus erhalten, daſs man trockenes Salzsäuregas in die in Aether gelöste Base einleitet; es fällt als weiſses Pulver aus, das man mit Aether waschen und im Vacuum trocknen kann. — Ueber die von Demselben (1) aus Ketonen dargestellten Glyoxime siehe diesen JB. : Ketone.

W. Lossen (2) lieſs, um zu prüfen, ob die *Benzhydroxamsäure* (3) etwa eine Benzenylverbindung sei und ihr hiernach die Structurformel C_6H_5C(=NOH)OH zukomme, zu ihrer Darstellung Benzoylchlorid (1 Mol.) auf Aethylhydroxylamin (2 Mol.), in trockenem Benzol gelöst, reagiren. Dadurch war die Einwirkung des Wassers (welches mit dem Benzoylchlorid Benzoësäure bilden konnte) ausgeschlossen; allein da nichtsdestoweniger Benzhydroxamsäure entstand, so ist nach der einfachen Umsetzungsgleichung $C_6H_5COCl + H_2NOC_2H_5 = C_6H_5CO-HNO C_2H_5 + HCl$ die Bildung einer Benzenylverbindung nicht wohl anzunehmen. Indessen sind andere Möglichkeiten, wonach durch Entstehung von Zwischenproducten diese und ähnliche Umsetzungsgleichungen eine Modification erfahren, vorhanden, so

(1) Ber. 1883, 2185 f. — (2) Ber. 1883, 873. — (3) JB. f. 1872, 736 f.

dafs dennoch Benzenylverbindungen sich bilden könnten; auf diese, rein theoretischen, bezüglichen Erörterungen kann aber an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Benzhydroxamsäure-Aethyläther krystallisirt nach der von R. Pieper (1) mitgetheilten krystallographischen Untersuchung von Seiten Bertram's triklin mit dem Axenverhältnifs : $\breve{a}$: $\bar{b}$: c = 0,610109 : 1 0,851635, den Winkeln : A = 88°58′, B = 109°03′20″, C = 99°36′, β = 85°32′22″, α = 109°31′32″, γ = 100°31′36″ und den Formen : ∞P$\bar{\infty}$ (100), ∞P$\breve{\infty}$ (010), 0P (001), ∞,P$\breve{2}$ (1$\bar{2}$0), 1/2,P,$\bar{\infty}$ ($\bar{1}$02), 'P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1) und ,P$\breve{2}$ (12$\bar{2}$).

E. Nägeli (2) fand, dafs die Bildung der homologen *Acetoxime* (3) mittelst *Hydroxylamin* an das Vorhandensein einer Kohlenoxydgruppe geknüpft sei, dafs also nur *Aldehyde* oder *Ketone*, auch Campher, mit Hydroxylamin in dieser Weise reagiren; keineswegs aber Körper mit den Radicalen C–OH, C–O–C oder (C–C)=O, also Alkohol, Aether, Aethylenoxyd die betreffende Reaction geben. Zur Ausübung der letzteren wurde allgemein so verfahren, dafs zu der in Alkohol gelösten Substanz überschüssiges salzs. Hydroxylamin und Soda in conc. wässeriger Lösung gefügt, danach, wenn nöthig, Alkohol bis zur klaren Lösung hinzugesetzt und endlich das Ganze 8 Tage hindurch an einen kühlen Ort hingestellt wurde. Später wird der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt, der Auszug verdunstet und der erhaltene Körper einmal umkrystallisirt. Aus *Mesityloxyd* (Siedepunkt 135°) entstand auf diese Weise *Mesityloxim*, C_6H_{10}=N–OH = $(CH_3)_2$=C=CH–C(CH_3)=N–OH, ein nicht ganz unzersetzt zwischen 180 und 190° destillirendes Oel von schwachem Geruch, das in Wasser nicht, in anderen üblichen Lösungsmitteln leicht, ferner auch in Alkalien sowie Säuren löslich ist. Man reinigt es am besten durch Auflösen in Aether, Durchschütteln mit sehr wenig verdünnter Salzsäure, Abdestilliren des Aethers und Eintrocknen des Rückstandes über Schwefelsäure. *Phoron-*

(1) Ann. Chem. 217, 16 (1). — (2) Ber. 1883, 494, 2981; — (3) JB. f. 1882, 756 f.

oxim, C_9H_{14}=N-OH, aus *Phoron* vom Schmelzpunkt 58° zeigt im rohen Zustande ein Oel, das indeſs allmählich zu weiſsen Tafeln krystallisirt, die bei 48° schmelzen und bei 218° destilliren. Gegen Lösungsmittel verhalten sie sich wie das Mesityloxim. *Allylacetoxim*, C_6H_{10}=N-OH, aus *Allylaceton* (Siedepunkt 128 bis 130°) ist eine (nach einmaliger Rectification) ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch, die bei 187,5° siedet und mit Brom zu einem *Dibromid*, $C_6H_{11}NOBr_2$, einem zähen, nicht destillirbaren Oele, sich vereinigt. Im Uebrigen unterscheidet sich im Verhalten gegen Lösungsmittel das Allylacetoxim von den obigen neuen Verbindungen nicht; kocht man es mit Säuren, so spaltet sich Hydroxylamin ab, indem zugleich ein Geruch nach Allylaceton auftritt. *Suberon* (1) geht bei der Einwirkung von Hydroxylamin in *Suberoxim* C_7H_{12}=N-OH über, eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmem pfefferminzartigem Geruch, die unzersetzt destillirbar ist und sonst den oben beschriebenen Homologen durchaus ähnelt. *Camphoroxim*, $C_{10}H_{16}$=N-OH, aus *Campher* bildet nadelförmige weiſse Krystalle von campherartigem Geruch, dem Schmelzpunkt 115° und Siedepunkt (unter sehr geringer Zersetzung) zwischen 249 und 254°. Dasselbe läſst sich am besten aus Alkohol umkrystallisiren; in diesem wie in Aether, Säuren sowie Alkalien ist es leicht löslich. Gegenüber dem Allylacetoxim sowie den analogen Körpern wird es durch conc. Salzsäure selbst bei 120° nicht angegriffen. Seine Bildungsweise läſst sich als Beweis dafür ansehen, den *Campher* als ein Keton aufzufassen (2); im Gegensatz hierzu gelang es weder aus Borneol, Menthol oder Benzylalkohol sowie Benzyläther ein homologes Acetoxim zu bereiten, wonach das *Borneol* (3) wirklich als ein (secundärer) Alkohol erschiene. — Vom *Campheroxim* beschrieb Er noch verschiedene Derivate. Das *chlorwasserstoffs*. Salz, $C_{10}H_{16}NOH.HCl$, entsteht durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Auflösung des Campher-

(1) JB. f. 1874, 581 f. — (2) Vgl. Kekulé, JB. f. 1873, 496; Berthelot, JB. f. 1874, 303. — (3) JB. f. 1873, 496.

oxims in wasserfreiem Aether. Der entstehende Niederschlag kann mit Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden, wodurch man ein weifses voluminöses, in Wasser wenig, in Alkohol sowie Säuren leicht lösliches Pulver erhält. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{16}NONa$, bildet sich derart, dafs Natriumalkoholat mit der doppelten (in Aether gelösten) Menge des zur Bildung des Salzes nöthigen Campheroxims einen Tag lang hingestellt wird. Der entstehende Niederschlag läfst sich sodann wie oben mit Aether auswaschen und über Schwefelsäure trocknen; er zeigt sodann ein in warmem Wasser wie Alkohol leicht lösliches Pulver. Den *Aethyläther*, $C_{10}H_{16}NOC_2H_5$, erhält man mittelst Auflösen von Camphoroxim in Alkohol, Hinzufügen der entsprechenden Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl und Erhitzen des Gemisches während eines halben Tages auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Später wird der Alkohol verdampft, mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen und die gewonnene, von diesem befreite Flüssigkeit bis zum Siedepunkte 208 bis 210° fractionirt. Dieselbe besitzt einen angenehmen Geruch. *Camphoroximanhydrid*, wahrscheinlich $C_9H_{15}=C=N$, (mit Bindung zwischen C_9H_{15} und N) läfst sich durch Eintragen von Camphoroxim in überschüssiges Acetylchlorid bereiten. Man erhält eine sehr lebhafte Einwirkung, welche später auf dem Wasserbade am Rückflufskühler zu beendigen ist. Danach verkocht man das überschüssige Acetylchlorid, fügt Wasser hinzu, zieht mit Aether aus, schüttelt den Auszug mit Kalilauge, verdunstet den Aether und rectificirt die hinterbleibende Flüssigkeit nach dem Trocknen. Der so erhaltene Körper bildet eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 216 bis 218° und schwachem Geruche, welche in Säuren unlöslich ist und beim Erhitzen mit Alkali langsam Ammoniak entbindet; mit dem Camphimid (1) ist sie isomer. — Auch die Einwirkung von Hydroxylamin auf *Chloral* wurde von Ihm studirt; dieselbe ging zwar nicht sehr glatt vor sich, führte aber doch zu einer den Acetoximen ähnlichen Substanz der Formel Cl–C(=NOH)–

(1) JB. f. 1880, 727; f. 1881, 627.

C(=NOH)-H, dem, wie sich herausstellte, *Monochlorglyoxim* (1). Zur Bereitung desselben verfährt man wie oben, nur mit dem Unterschiede, daſs das verwendete Chloralhydrat in Wasser statt Alkohol gelöst wird. Vor dem Ausziehen mit Aether ist die Lösung unter Kühlung mit Eis stark alkalisch, zur Zerstörung des überschüssigen Chlorals, zu machen, sodann mit Schwefelsäure zu neutralisiren. Der ätherische Auszug hinterläſst die Verbindung in Gestalt glänzender prismatischer, zu Büscheln vereinigter Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind sowie bei 151° schmelzen. Endlich prüfte Nägeli den von Niederist (2) als *Amylenoxyd* bezeichneten Körper in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin, wobei Er in der That eine Reaction unter Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers erhielt. Dieser, *Isonitrosomethylisopropylketon*, $(CH_3)_2$=CH-C(=NOH)-CH_3, stellte sich als identisch mit dem aus *Methylisopropylketon* (3) in gleicher Weise erhaltenen Product heraus; wodurch, da auch die Eigenschaften dieses Ketons gleich denen des sogenannten Amylenoxyds waren, letzteres sich als *identisch* mit Methylisopropylketon erwies. Die Isonitrosoverbindung schmolz zwischen 157 und 158°, besaſs einen schwachen, angenehmen Geruch, löste sich gleich den Acetoximen in Alkalien wie Säuren und spaltete mit diesen erwärmt Hydroxylamin ab.

A. Janny (4) hat die früher in Gemeinschaft mit V. Meyer (5) begonnenen Untersuchungen über die *Acetoxime* selbständig fortgesetzt. Er prüfte zunächst eingehend das Verhalten des *Acetoxims* gegen conc. Salzsäure beim Kochen, woraus erhellte, daſs dadurch eine Spaltung zu Aceton neben Hydroxylamin bewirkt wird, folgender Gleichung gemäſs : CH_3-C(CH_3)=NOH + H_2O = NH_2OH + CH_3-CO-CH_3. Auch die höheren Homologen des Acetoxims verhalten sich analog, nur ist bei diesen anhaltendes Erhitzen zur Zersetzung erforderlich. — *Benzoylacetoxim*, C_6H_5CO-CH_2-C(CH_3)=NOH, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetoxim (gleiche Moleküle)

(1) Glyoxim, siehe diesen JB.: Ketone (Benzil). — (2) JB. f. 1879, 382 f. — (3) JB. f. 1874, 581. — (4) Ber. 1883, 170. — (5) JB. f. 1882, 756 f.

und zwar mittelst Erwärmen auf dem Wasserbade. Die sich entbindende Salzsäure wird abgeraucht, sodann die Masse mit Wasser versetzt, durchgeschüttelt und einige Stunden hindurch hingestellt. Nachdem sich ein schweres Oel abgeschieden hat, muſs dieses von etwas Benzoësäure, womit es durchsetzt ist durch sehr verdünnte Natronlauge getrennt und sodann mit Aether ausgezogen werden. Nach dem Verdunsten des letzteren ist die verbleibende weiſse Substanz einmal aus absolutem Aether umzukrystallisiren, wonach man farblose durchsichtige Täfelchen vom Schmelzpunkt 41 bis 42° des neuen Körpers erhält. Dieselben sind in Alkohol und Aether sehr leicht, wenig in Wasser löslich und verhalten sich gegenüber Säuren und Alkali wie das Acetoxim selbst. — *Benzylacetoxim*, $CH_3-C(CH_3)=NOC_7H_7$, bildet sich aus Acetoxim mit gleichen Aequivalenten Natriumäthylat und (etwas weniger) Benzylchlorid in alkoholischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Man reagirt so lange, bis eine Probe der alkoholischen Lösung mit Wasser ein chlorfreies Oel abscheidet, versetzt danach das Ganze mit diesem, schüttelt das Oel durch Aether aus, destillirt mit Wasserdampf, schüttelt von Neuem das Destillat mit Aether und verdunstet diesen nach dem Trocknen des Auszugs. Auf die Weise erhält man eine schwach gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkte gegen 190° unter Zersetzung, die in Wasser unlöslich ist. Dieses Benzylacetoxim vereinigt sich mit *Salzsäure* (in Gasform) leicht zu einer sehr zersetzlichen, daher offenbar Molekül-Verbindung, die ein öliges Product bildet. Läſst man diese an der Luft stehen, so zieht sie Wasser an und scheidet dabei eine feste, sogleich zu beschreibende Verbindung aus (daneben entsteht Aceton). Diese, *Benzylhydroxylamin*, $NH_2-OC_7H_7$, welche besser durch Kochen mit conc. Salzsäure aus dem Benzylacetoxim zu erhalten ist, krystallisirt aus der Reactionsmasse in feinen silberglänzenden Schüppchen aus. Um sie rein zu gewinnen, werden letztere auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreit und endlich mit Aether ausgewaschen. Auf die Weise erhält man zunächst das *chlorwasserstoffs. Salz* $NH_2-OC_7H_7 . HCl$ von der angegebenen Form; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich

und läfst sich zwischen 200 und 250° vollständig sublimiren. Durch Reduction mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht daraus neben Ammoniak Jodbenzyl, ein Beweis für die Constitution des Körpers der angegebenen Formel gemäfs, da nach dieser die Spaltung zu Ammoniak und Benzylalkohol einzutreten hatte, aus welchem letzteren Jodbenzyl entstanden war. — Auch zwei *Salze* des *Acetoxims* hat Janny bereitet. Die *salzs. Verbindung* $C_3H_7NO . HCl$ bildet sich entweder durch directe Ueberleitung von Salzsäuregas über reines Acetoxim, oder durch Einleiten des Gases in eine ätherische Lösung desselben. Aus letzterer fällt das Salz als weifses Pulver aus, das man durch Waschen mit Aether rein erhalten kann. Es ist sehr hygroskopisch, schmilzt unzersetzt bei 98 bis 101°, spaltet sich aber bei höherem Erhitzen in seine Componenten; in Wasser und Alkohol ist es löslich, mit jenem zersetzt es sich aber schon bei gewöhnlicher, leichter bei höherer Temperatur in Salzsäure und Hydroxylamin. Die *Natriumverbindung*, welche mit *Alkohol* krystallisirt: $C_3H_6NONa . C_2H_5OH$, erhält man durch Zusammenbringen einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Acetoxim. Aether fällt aus dem Gemisch weifse Flocken des Salzes aus, die mit ersterem zu waschen sind. Alkohol und Wasser lösen es leicht auf. — Durch nascirenden Wasserstoff wird das Acetoxim nicht reducirt; auch eine glatte Oxydation desselben konnte bis jetzt nicht realisirt werden.

B. Westenberger (1) beschrieb einige Repräsentanten der sogenannten *Aldoxime* (2), Verbindungen, welche durch Einwirkung von *Hydroxylamin* auf Aldehyde entstehen. Bringt man zu der berechneten Menge *Oenanthol* in alkoholischer Lösung eine wässerige Lösung von salzs. Hydroxylamin, die mit überschüssiger Soda versetzt wurde, so scheiden sich weifse Krystallblättchen von *Oenanthaldoxim* $C_7H_{15}NO$ aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol grofse Tafeln vom

(1) Ber. 1883, 2992. — (2) Dieser JB.: Aldehyde (Petraczek); da die Aldoxime den Azoverbindungen am nächsten stehen dürften, sollen dieselben in Zukunft bei diesen besprochen werden. *(F.)*

Schmelzpunkt 50° und Siedepunkt 195° (corr.) bilden. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht, weniger in heifsem Wasser, schwer in kaltem löslich; durch Kochen mit Salzsäure spalten sie sich in Oenanthol und Hydroxylamin, ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefe Rosafärbung. Eine Salzsäureverbindung liefs sich nicht bereiten, hingegen eine *Silberverbindung* $(C_7H_{15}NO)_2 . AgNO_3$, welche aus der alkoholischen Lösung des Aldoxims durch Silbernitrat ausfällt. Die Verbindung ist weifs und in heifsem Wasser leicht löslich. Der *Aethyläther* des Oenanthaldoxims läfst sich aus 4 g des letzteren und einer Lösung von 0,7 g Natrium in Alkohol bereiten, welche Körper sodann mit 4,7 g Jodäthyl auf dem Wasserbade zwei Stunden hindurch am Rückflufskühler zu erhitzen sind. Danach destillirt man den Alkohol ab, setzt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterläfst ein Oel, das nach dem Fractioniren den Siedepunkt 185 bis 187° besitzt. Es entspricht der Formel $C_7H_{14}NO-C_2H_5$. — *Anisaldoxim*, $C_8H_9O_2N$, entsteht dem Oenanthaldoxim analog aus Anisaldehyd; über Schwefelsäure erstarrt es allmählich und erscheint es sodann nach dem Umkrystallisiren in Gestalt weifser Blättchen, die bei 45° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser löslich sind und beim Kochen mit Salzsäure sich in Anisaldehyd und Hydroxylamin zerlegen. — *Cuminaldoxim*, $C_{10}H_{13}NO$, aus Cuminol, ist ein fester, aus Alkohol umzukrystallisirender, bei 52° schmelzender, nicht unzersetzt siedender, in kaltem sowie heifsem Wasser schwer löslicher Körper. — *Terephtalaldoxim*, $C_6H_4(CHNOH)_2$, mittelst Terephtalaldehyd (aus p-Toluylenbromid) bereitet, krystallisirt in weifsen, bei 200° schmelzenden Massen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Der *Aethyläther* desselben $C_6H_4(CHN-OC_2H_5)_2$ wird mittelst Jodäthyl und Natriumäthylat erhalten; er zeigt farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 55°; der *Acetyläther* $C_6H_4(CHN-OC_2H_3O)_2$ läfst sich mittelst Acetylchlorid gewinnen; er stellt weifse, bei 155° schmelzende Krystalle vor.

In Fortsetzung Seiner (1) Versuche über *Nitramide* hat A. P. N. Franchimont (2) den einfachsten Repräsentanten der Nitroamidoverbindungen : das *Mononitrodimethylamin* NO_2-$N(CH_3)_2$ dargestellt und zwar ausgehend vom „unsymmetrischen" *Dimethylharnstoff*. Letzterer liefs sich durch Mischen wässeriger Lösungen von cyans. Kalium (Kaliumisocyanat) und schwefels. Dimethylamin, Verdampfen des Gemisches und Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnen. Die neue Verbindung zeigt harte, sehr süfs schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 182°, welche in Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich sind. Das *salpeters. Salz* derselben schmilzt bei 101°; behandelt man dieses mit Salpetersäureanhydrid, so erfolgt sehr bald eine heftige Einwirkung, unter Entstehung von Kohlensäure und Bildung des Nitrodimethylamins, das auch *Dimethylnitramid* genannt werden könnte. Dasselbe erhält man aus dem Rohproduct durch Einwerfen in Wasser, Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether. Es ist eine farblose, in grofsen Krystallen anschiefsende Verbindung, die bei 57° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst und selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich gleichfalls; mit Zinkstaub und Essigsäure scheint sie ein Dimethylhydrazin zu bilden. — Derselbe erhielt auch „unsymmetrischen" *Diäthylharnstoff* in analoger, oben für Dimethylharnstoff angegebener Weise. Dieser Körper läfst sich zweckmäfsig aus Aether umkrystallisiren; er schmeckt wie die Methylverbindung süfs, ist auch in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 70°. — *Monomethyl-* sowie der gewöhnliche („symmetrische") *Dimethylharnstoff* geben mit Salpetersäureanhydrid Kohlensäure und Stickoxydul; ersterer neben Methylamin. — Auch *Mono-* und *Dimethylacetamid* wurden in ihrem Verhalten gegen Salpetersäureanhydrid geprüft; ersteres, als (gut krystallisirendes) *salpeters. Salz* angewendet, entwickelt dabei die theoretische Menge Stickoxydul. Dimethylacetamid,

(1) Dieser JB. S. 470. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 121 (Ausz.).

ein flüssiger, bei 165,5° (unter 752 mm Druck) siedender Körper, vom spec. Gewicht 0,941 bei 20°, giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Salpetersäureanhydrid keine Gasentbindung, sondern nur Bildung des obigen *Mononitrodimethylamins*. — Ausführlich sind diese und die S. 470 besprochenen Versuche später in dem gleichen Journal (1) erschienen. Aus dieser Mittheilung ist nur noch eine Darstellungsmethode des *Diacetamids* (2) zu erwähnen, darin bestehend, daſs man Acetamid (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) am Rückfluſskühler erhitzt, unter Hinzufügung von geschmolzenem Natriumacetat. Destillirt man später, so erhält man eine anfänglich zwischen 190 und 210° übergehende Fraction, aus welcher man von Neuem eine Portion vom Siedepunkte 190 bis 210° fractioniren kann, die nach einigen Monaten zu harten glänzenden schweren Krystallen des reinen Diacetamids erstarrt.

C. E. Zay (3) hat das bereits von Vincent (4) dargestellte, aber nicht näher untersuchte *Trimethylamin-Goldchlorid*, $(CH_3)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ausführlich beschrieben. Das in gewöhnlicher Weise bereitete Salz ist mit Aether zu waschen, welches nur den Ueberschuſs von Goldchlorid wegnimmt; danach zeigt es eine krystallinische, chromgelbe Masse, die nach faulen Fischen riecht und an der Luft sich bräunt. Bei 220° schmilzt es unter Zersetzung; es ist in Alkohol und Wasser leicht, nicht löslich in Aether. — O. Hesse (5) bemerkt dazu, daſs Er das obige Salz schon vor längerer Zeit untersucht und beschrieben (6) habe.

C. Liebermann und C. Paal (7) theilten eine gröſsere Untersuchung über Derivate des *Allylamins* mit. Zur Darstellung der folgenden Homologen desselben verfuhren Sie allgemein derart, daſs Sie das Aethyljodid resp. Propylbromid resp. Isoamylbromid zu gleichen Molekülen in das Amin unter

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 329. — (2) JB. f. 1869, 603; f. 1881, 664. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 420. — (4) In der JB. f. 1874, 719 erwähnten Abhandlung. — (5) Ber. 1883, 3014. — (6) JB. f. 1857, 402. — (7) Ber. 1883, 523 bis 534.

Abkühlen tropfenweise eintrugen. Nach dem Hinstellen während einer Nacht wurde auf dem Wasserbade erwärmt und zwar je nach Bildung der niederen beziehungsweise höheren Homologen verschieden lang. Zur Abscheidung der Aethylverbindungen wurde im Uebrigen nach Rinne (1) verfahren, für die Basen mit höherem Radical derart, dafs die Reactionsmasse in wenig Wasser gelöst, vom unangegriffenen Halogenalkyl durch ein angenäfstes Filter befreit und durch festes Natron alkalisch gemacht wurde. Dadurch schied sich ein Theil der Base oben ab, welcher abgehoben werden konnte, während der Rest durch Aether ausgezogen, nach dem Verdunsten des letzteren dem ersteren Antheil beigegeben, sodann das Ganze über festem Kali getrocknet und endlich rectificirt wurde. Die so gewonnenen Basen sind im Allgemeinen farblose, dem Allylamin ähnlich riechende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit in Wasser um so geringer ist, je gröfser ihr Molekül. Aethylallylamin ist mit Wasser mischbar, Propylallylamin löst sich in 15 bis 20, Dipropylallylamin in etwa 50 Thln. Wasser, während Amylallylamin darin fast unlöslich ist. Den Schmelzpunkt des bereits von Rinne (1) erhaltenen *Platindoppelsalzes* des *Monoäthylallylamins* (2) bestimmten Sie zu 154 bis 156°. Das *saure oxals. Salz* krystallisirt aus Alkohol in schwer löslichen farblosen Blättchen. *Diäthylallylamin*, $[(C_2H_5)_2, C_3H_5] \equiv N$, siedet nicht, wie Rinne (3) angiebt, bei 100 bis 103°, sondern bei 110 bis 113°; sein *Platindoppelsalz* (4) krystallisirt aus Alkohol in grofsen, hell orangefarbenen, spiefsigen, bei 128 bis 130° schmelzenden, aus Wasser in orangerothen, triklinen Formen. *Propylallylamin*, $(C_3H_7, C_3H_5)=NH$, siedet bei 110 bis 114° und besitzt das spec. Gewicht 0,7708 bei 18° (auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen); das *Platindoppelsalz*, $[(C_3H_7, C_3H_5)NH . HCl]_2PtCl_4$, zeigt orangefarbene Krystalle. *Saures oxals. Propylallylamin*, $(C_3H_7, C_3H_5)NH . C_2H_2O_4$, fällt beim Zusatz einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zur Base als weifser Kry-

(1) JB. f. 1878, 689. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1878, 689 f. — (4) Daselbst, 690.

stallbrei aus; das *neutrale Salz* bildet zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche, dünne durchsichtige Blätter. Erhitzt man letzteres trocken auf dem Wasserbade, so geht es ins saure Oxalat über, welches aus Alkohol in schönen, schwer löslichen Nadeln krystallisirt. *Dipropylallylamin*, $[(C_3H_7)_2, C_3H_5]N$, besitzt wahrscheinlich den Siedepunkt zwischen 145 und 150°; das *Platinsalz*, $[(C_3H_7)_2C_3H_5N . HCl]_2 . PtCl_4$, erscheint aus Wasser in schönen glänzenden dicken orangerothen Krystallen, welche verwittern, obschon sie wasserfrei sind. Ihr Krystallsystem ist nach Bärwald rhombisch. a : b : c = 0,98312 : 1 : 1,12170. Beobachtete Formen : 111, 101, 100, 010, 122, 142. Beobachtete Winkel : (111) : ($\bar{1}$11) = 72°58′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 74°25′. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach 100, weniger nach 111; die Ebene der optischen Axen ist 001, die erste Mittellinie die Axe a. Sie besitzen starke Dispersion; 2 E für Natriumlicht gleich 61°26′, für Lithiumlicht 51°58′; Thalliumlicht wird vollkommen absorbirt. Kocht man die wässerige Lösung dieses Platinsalzes einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, so wird dieselbe merklich heller und nach dem Erkalten scheidet sich sodann zunächst ein öliges, später (nach erneuertem Zusatz von etwas Wasser und langsamem Erkalten) ein in feinen citronengelben Nadeln anschießendes, verändertes Platinsalz : *salzs. Dipropylallylamin-Platinchlorür* $(C_3H_7)_2C_3H_5N . HCl . PtCl_2$ aus. Letzteres kann man im feuchten Zustande zwar unverändert, im trockenen indeß nicht ohne Abscheidung von Platin umkrystallisiren; es ist in Wasser wie Alkohol schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt zwischen 152 und 153°; seine Bildung erfolgt nach der Gleichung : $[(C_3H_7)_2C_3H_5N . HCl]_2 . PtCl_4 = (C_3H_7)_2C_3H_5N . HCl . PtCl_2 + (C_3H_7)_2C_3H_5Cl_2N . HCl$, so daß also ein Uebergang des ungesättigten Radicals C_3H_5 in das gesättigte $C_3H_5Cl_2$ erfolgt wäre. Ganz analoge Zersetzungen erfahren übrigens auch die oben erwähnten Platinsalze des Mono- und Diäthylallylamins : man erhält hierdurch die Verbindungen : *salzs. Monoäthylallylamin-Platinchlorür*, $(C_2H_5, C_3H_5)NH . HCl . PtCl_2$, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 220° (unter Gasentbindung und Schwärzung), resp. *salzs. Di-*

äthylallylamin-Platinchlorür, $(C_2H_5)_2C_3H_5N . HCl . PtCl_2$, chamoisfarbene, zu Kugeln gruppirte Nädelchen, die bei 189° schmelzen. Auch das Platinsalz des Allylamins verwandelt sich nach der beschriebenen Methode in *salzs. Allylamin-Platinchlorür*, $C_3H_5 NH_2 . HCl . PtCl_2$, das zu Kugeln gruppirte, hell ockerfarbene Nadeln zeigt. — *Isoamylallylamin*, $(C_3H_5, C_5H_{11})NH$, ist ein Körper vom Siedepunkt zwischen 148 und 153°, der bei 18° das spec. Gewicht 0,7777 (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) besitzt. — Erwärmt man die beschriebenen Allylaminverbindungen mit ($3^1/_2$ Thln.) conc. Schwefelsäure auf 130 bis 140° im Oelbade während 2 bis 3 Tage, so erhält man unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser Oxybasen (Ausbeute etwa 40 Proc.), deren Gewinnung im Uebrigen auf die Weise vollzogen wird, daſs man das erkaltete Einwirkungsproduct in Wasser gieſst, alkalisch macht und mit Wasserdampf destillirt; später wird fractionirt. Das so dargestellte *Oxypropylpropylamin*, $(C_3H_6OH, C_3H_7)NH$, aus Propylallylamin, siedet zwischen 174 und 177° und schmilzt bei 30°, so daſs es bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine farblose Flüssigkeit vorstellt, welche die Dichte 0,9018 bei 18° besitzt. Das *Platindoppelsalz* $[C_3H_6OHC_3H_7NH . HCl]_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in verwitternden Wärzchen. Das homologe *Oxypropyldipropylamin* $[C_3H_6OH, (C_3H_7)_2]N$ wurde wie dessen *Platinsalz* $[C_3H_6OH(C_3H_7)_2N . HCl]_2 . PtCl_4$ nicht näher untersucht. *Oxypropyläthylamin*, $(C_3H_6OH, C_2H_5)NH$, destillirt gegen 160°, sein *Platinsalz* $(C_3H_6OHC_2H_5NH . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ ist sehr leicht löslich. *Salzs. Oxypropyldiäthylamin-Platinchlorid*, $[C_3H_6OH(C_2H_5)_2N . HCl]_2 . PtCl_4$ (1), ist gleichfalls durch groſse Löslichkeit ausgezeichnet. *Oxypropylamylamin* $(C_3H_6OH, C_5H_{11})NH$ endlich ist eine Base vom Siedepunkt gegen 100°, die in einer Kältemischung zu asbestähnlichen, etwas oberhalb 0° wieder schmelzenden Nadeln erstarrt und die in Wasser nicht löslich ist.

(1) Die entsprechende Base wurde bereits von Ladenburg (JB. f. 1881, 947) unter dem Namen *Diäthylpropylalkin* beschrieben.

C. Liebermann und A. Hagen (1) haben die von Liebermann und Paal (oben) begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf die substituirten Allylamine an *Di-* (2) und *Triallylamin* (3) weiter ausgedehnt. Letztere beiden Körper wurden analog dem oben beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von Allylchlorid auf Allylamin dargestellt, nur mit der Modification, dafs später die Reactionsmasse 8 bis 10 Stunden hindurch im Wasserbade zu erhitzen ist. Zum Unterschiede von den beschriebenen Allylaminderivaten liefsen sich aus Di- und Triallylamin indefs keine einfachen Umsetzungsproducte isoliren, obwohl, wie es schien, anfänglich die entsprechenden Oxypropylverbindungen entstanden. Vielmehr bilden sich eine ganze Reihe, aber durch Fractionirung nicht einfach zu trennender Basen, die wahrscheinlich Pyridin- oder Piperidinabkömmlinge sind. Daneben entstehen auch pyrrolartige Producte.

Reboul (4) erhielt durch Einwirkung von *Diäthylamin* auf *Epichlorhydrin* im verschlossenen Rohr bei 100 bis 150° eine Verbindung der Formel $N(C_2H_5)_2-C_3H_5(OH)-(C_2H_5)_2N$, die Er *Hydroxallyltetraäthyldiamin* nennt. Um sie rein abzuscheiden, wird das Rohproduct, welches bald eine dickliche Masse, bald von Krystallen durchsetzt ist, mit festem Kali versetzt und entweder danach aus dem Oelbade bis 300° abdestillirt, oder mit Aether ausgeschüttelt. Der reine Körper siedet bei 236 bis 238°, ist leichter als Wasser, zeigt das für die obige Formel nöthige Molekulargewicht, giebt ein orangefarbenes *Chloroplatinat*, $N(C_2H_5)_2-C_3H_5(OH)-(C_2H_5)_2N \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4$, sowie unkrystallisirbare Verbindungen mit Schwefelsäure und Oxalsäure. Mit *Jodäthyl* vereinigt sich das Diamin, bei 100° im Rohr, zu einer, wie es scheint, nicht oder doch schwierig krystallisirenden Substanz, der Formel $N(C_2H_5)_2-C_3H_5(OH)-(C_2H_5)_2N \cdot 2\,C_2H_5J$ (oder auch $N_2[(C_2H_5)_6,\ C_3H_5OH)] \cdot J_2$). Eine analoge *Molekülverbindung* erhält man mit *Allylbromid* schon bei gewöhnlicher

(1) Ber. 1883, 1641. — (2) Diallylamin, JB. f. 1881, 947. — (3) JB. f. 1879, 380. — (4) Compt. rend. 97, 1488.

Temperatur, von welchem gleichfalls zwei Mol. durch das Amin gebunden werden, sowie aufserdem mit (2 Mol.) *Aethylenbromür*. — Bringt man *Epichlorhydrin* mit *Aethylamin* im Rohr, aber unter Abkühlen mit Wasser sowie in kleinen Antheilen, zusammen, so erhält man nach späterer Rectification aus dem Oelbade sowie vorhergehendem Zusatze von Kali *Hydroxallyldiäthyldiamin*, $NH(C_2H_5)-C_3H_5(OH)-(C_2H_5)HN$, eine dickliche, in Wasser leicht lösliche, farblose, gegen 185° siedende Base. Nach einer weiteren Mittheilung Desselben (1) erhält man aus dem bei der obigen (Diäthylamin gegen Epichlorhydrin) Reaction gewonnenen Rohproduct als flüchtigste Verbindung noch eine andere Base : *Oxallyldiäthylamin*, $N[(C_2H_5)_2, C_3H_5{=}O]$. Dieselbe stellt eine dicke farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit vor, die sich am Lichte bräunt, gegen 160° siedet und nach Diäthylamin riecht. Ihr *Platinsalz*, $(N[(C_2H_5)_2, -C_3H_5(OH, Cl)] . HCl)_2 . PtCl_4$, zeigt granatrothe prismatische Krystalle mit rhombischer Basis. — Das Oxallyldiäthylamin scheint sich durch das Kali aus anfänglich nach folgender Gleichung entstandenem *Chlorhydroxallyldiäthylamin* gebildet zu haben: $C_3H_5OCl + NH(C_2H_5)_2 = N[(C_2H_5)_2, -C_3H_5(OH,Cl)]$; letzteres würde dann mit neuen Mengen Diäthylamin das oben beschriebene Hydroxallyltetraäthyldiamin liefern können: $N[(C_2H_5)_2, -C_3H_5(OH,Cl)] + NH(C_2H_5)_2 = N(C_2H_5)_2-C_3H_5(OH)-(C_2H_5)_2N + HCl$.

L. Pratesi (2) hat den Niederschlag (3) analysirt, welchen *Hexamethylenamin* (4) mit salpeters. Silber giebt. Er fand, dafs derselbe nach der Formel $(C_6H_{12}N_4)_2 . 3AgNO_3$ zusammengesetzt sei, also eine *Molekülverbindung* repräsentire. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem unter Zersetzung, resp. Abscheidung eines Silberspiegels löslich; aus warmem Wasser erhält man sie in Nadeln.

In einer vorläufigen Mittheilung führte G. Meyer (5) aus, dafs Er durch Einwirkung von (1 Mol.) *Aldehydammoniak*, das in wenig Wasser gelöst und mit (2 Mol.) alkoholischem Natrium-

(1) Compt. rend. 97, 1556. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 437. — (3) JB. f. 1867, 500. — (4) JB. f. 1860, 429. — (5) Ber. 1883, 207.

äthylat versetzt war, auf Jodmethyl (3 Mol.) und zwar durch Hinstellen während ein bis zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur eine Base erhalten habe. Letztere, welcher die Formel $C_5H_{14}NOH$ (wahrscheinlich $N[(CH_3)_3, CH_3CHOH]OH$) zukommt, wird, weil sie ihrer Zusammensetzung nach mit Cholin *isomer* ist, als *Isocholin* bezeichnet. Sie selbst wurde bis jetzt nicht im reinen Zustande, dagegen das *Jodid* $C_5H_{14}NOJ$ erhalten. Dieses scheidet sich bei der Reaction als Krystallmasse ab, die aus verdünntem Alkohol in Nadeln anschiefst. Aus dem Filtrat liefs sich auch ein *Platinsalz* der Base $C_{10}H_{28}N_2O_2PtCl_6$ auf die Weise gewinnen, dafs Er mit Quecksilberjodid fällte, durch Verreiben mit Mercurosulfat den Niederschlag in ein (lösliches) Sulfat verwandelte, durch Barythydrat, Abfiltriren und Einleiten von Kohlensäure ein Carbonat darstellte und letzteres endlich (nach Auflösen in alkoholischer Essigsäure und Behandeln mit Thierkohle) mit Platinchlorid und Aether versetzte.

Br. Radziszewski (1) theilte neue (2) Untersuchungen über die *Oxalinbasen* mit. — *Paraoxalmethylin* (3), welches Er jetzt *Glyoxaläthylin* nennt, erhält man leicht auf die Weise, dafs man rohes, aus Aldehyd erhaltenes Glyoxal in wässeriger Lösung mit einer solchen von Aldehydammoniak unter Abkühlen versetzt und zwar so lange, als bei weiterem Zusatz desselben eine Temperaturerhöhung des Gemisches nicht mehr eintritt. Später stellt man das Ganze einige Stunden hin, dampft danach im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und destillirt den Rückstand aus kleinen Retorten. Die durch mehrfache Fractionirung gewonnene Flüssigkeit vom Siedepunkte 260 bis 270° erstarrt in der Vorlage und kann sodann durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol gereinigt werden. Sie stellt das reine Glyoxaläthylin vor, welches sich folgender Gleichung gemäfs gebildet haben dürfte: $C_2H_2O_2 + 2C_2H_4(OH, NH_2) = C_4H_6N_2 + C_2H_4O + 3H_2O$; demnach unter Freiwerden von Aldehyd. Durch Vermischen einer ätherischen

(1) Ber. 1884, 487. — (2) JB. f. 1882, 479 f. — (3) Daselbst und JB. f. 1881, 416.

Lösung von Glyoxaläthylin mit Methyljodid entsteht allmählich *Oxalmethyläthylin*, $C_4H_5(CH_3)N_2$. Zur Darstellung läfst man die Mischung stehen, bis (nach eingetretener Temperaturerhöhung) dieselbe trübe wird und sich in zwei Schichten getheilt hat. Danach werden Aether und überschüssiges Methyljodid abgedunstet, der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit Kalihydrat versetzt, die sich abscheidende ölige Schicht von etwas anhängender Krystallmasse befreit und rectificirt. Den reinen Körper gewinnt man hierdurch in Gestalt einer bei 205 bis 206° siedenden, narcotisch riechenden, in den gebräuchlichen Mitteln löslichen Flüssigkeit, die bei 11° das spec. Gewicht 1,0051 besitzt. Kupfersulfat giebt damit einen blauen, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, Quecksilbersalze, Silbernitrat und Pikrinsäure fällen den Körper ebenfalls zu entsprechend gefärbten, in kochendem Wasser löslichen Präcipitaten. Salzsäure + *Zinkchlorid* giebt mit diesem Oxalmethyläthylin prismatische durchsichtige, bei 137 bis 138° schmelzende Krystalle, Methyljodid das *Jodmethylat* $C_4H_5(CH_3)N_2 . CH_3J$, welches letztere übrigens auch durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf *Glyoxaläthylin* entsteht. Dieses bildet durch Auflösen in Bromäthyl, Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Trübung, Abdampfen des überschüssigen Bromäthyls, Auflösen in Wasser, Versetzen mit Kalilauge und Destillation des sich abscheidenden Oels das homologe *Oxaläthyläthylin*, $C_4H_5(C_2H_5)N_2$. Dasselbe stellt wie das obige Methylderivat eine farblose, narcotisch riechende Flüssigkeit vor, die indefs bei 212° siedet und ein spec. Gewicht von 0,980 besitzt. In den gebräuchlichen Mitteln ist es löslich; es giebt wie das Homologe mit Quecksilber- und Silbersalzen Niederschläge, mit Alkohol und *Zink*chlorid ein zwischen 159 und 160° schmelzendes *Doppelsalz*. Hiernach ist es mit dem *Oxaläthylin* (1) identisch; mit *Bromäthyl* entsteht daraus ein krystallinischer, bei 174 bis 175° schmelzender Körper. Analog diesem Oxaläthylin wurde *Oxalpropyläthylin* $C_4H_5(C_3H_7)N_2$ mittelst normalem Propylbromid bereitet; es stellt

(1) JB. f. 1880, 520 f.; siehe auch JB. f. 1881, 415.

eine farblose, dem ersteren ähnlich riechende, bei 224 bis 225° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9641 vor, die sich im Uebrigen ähnlich wie jenes verhält. — *Glyoxalpropylin*, $C_5H_8N_2$, ein neues Homologes des Glyoxalins (1), läfst sich in folgender Weise erhalten. Man fügt zu einer Lösung von Propylaldehyd in fünf bis sechs Theilen Wasser eine entsprechende Menge von rohem Glyoxal (45- bis 50procentigem), gelöst in einem gleichen Antheil Wasser, sodann unter Abkühlen Ammoniak (als Gas?), bis sie deutlich danach riecht, stellt sie eine Nacht hindurch bei gewöhnlicher Temperatur hin, dampft darauf auf dem Wasserbade ein und fractionirt endlich bis zum Siedepunkte 260 bis 270°. Das hiernach in der Vorlage erstarrte Product wird aus einem Gemenge von Benzol, Ligroïn und Aether umkrystallisirt. Der neue Körper krystallisirt in schönen, einige Centimeter langen Säulen oder dünnen Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen, bei 268° sieden und sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Ligroïn schwer lösen. Aus demselben entsteht das *Oxaläthylpropylin*, $C_5H_7(C_2H_5)N_2$, mittelst Bromäthyl in der für Oxaläthyläthylin beschriebenen Weise. Es zeigt wie dieses sich als farblose, stark narcotisch riechende Flüssigkeit, die indefs bei 219 bis 220° siedet und das spec. Gewicht 0,9813 besitzt. Sonst ist es den beschriebenen Oxalinbasen völlig ähnlich; das *Zinkdoppelsalz*, welches bei 172 bis 173° schmilzt, krystallisirt gut. — *β-Oxalpropylpropylin*, $C_5H_7(C_3H_7)N_2$, analog dem Oxaläthylpropylin erhalten, ist mit *Oxalpropylin* (2) identisch. — In einem Anhange zu obigen Mittheilungen wendet sich Derselbe sodann gegen die Ansichten von Japp (3) über die Constitution des Glyoxalins und verwandter Körper.

In einer Abhandlung, betitelt: „über Condensationen von Verbindungen, welche die Dicarbonylgruppe enthalten, mit Aldehyden und Ammoniak“, welche Thatsächliches nicht enthält, erörtert F. R. Japp (4) hauptsächlich die Constitution des

(1) JB. f. 1881, 418. — (2) JB. f. 1881, 415. — (3) JB. f. 1882, 789 siehe auch die folgende Abhandlung. — (4) Ber. 1883, 284.

Paraoxalmethylins (1) und zwar gegenüber den abweichenden Ansichten von Radziszewski (2). Japp giebt diesem Körper die Constitutionsformel (–NH–CH=CH–N=)≡C–CH_3.

Br. Radziszewski (3) beschrieb weitere Homologe des *Glyoxalins* (siehe oben S. 643). *Glyoxalisobutylin*, $C_6H_{10}N_2$, erhält man auf die Weise, dafs man zu einer Lösung von Glyoxal, die mit einer alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd versetzt ist, Ammoniak (Gas?) bis zur Sättigung fügt, einige Zeit der Ruhe überläfst, im Wasserbade einengt und den Rückstand fractionirt. Die in der Vorlage erstarrende Fraction 240 bis 245° wird zur Reinigung mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, wonach man den Körper als eine bei 129° schmelzende, leicht in Alkohol und Benzol lösliche Substanz (Nadeln) erhält. Das *Platinsalz* krystallisirt gleichfalls aus Wasser. — *Glyoxalisoamylin*, $C_7H_{12}N_2$, entsteht analog, indefs mit der Modification, dafs man das krystallinische Valeraldehyd-Ammoniak in Alkohol löst und sodann mit einer alkoholischen, mit Baryumcarbonat möglichst neutral gemachten Glyoxallösung in kleinen Antheilen versetzt, da die Reaction sehr stürmisch ist. Später wird, wie oben, eingedampft und fractionirt bis zum Siedepunkte 250 bis 270°, welche Fraction nach dem Abkühlen erstarrt und die aus Wasser umzukrystallisiren ist. Das Glyoxalisoamylin erscheint sodann in glänzenden abgeplatteten säbelartigen, bei 120 bis 121° schmelzenden Nadeln; das (etwas schwerlösliche) *Platinsalz* zeigt gleichfalls Nadeln. — *Glyoxalisoönanthylin*, $C_9H_{16}N_2$, bereitet man durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Oenantholammoniak mit einer solchen von Glyoxal und spätere Rectification. Der reine Körper ist in Wasser nicht, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; aus letzterem krystallisirt er in warzenartig gruppirten Nadeln, die bei 84° schmelzen.

O. Wallach (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Oxaline* und *Glyoxaline* fortgesetzt. Zur weiteren (6) Auf-

(1) JB. f. 1881, 416. — (2) JB. f. 1882, 479 f. — (3) Ber. 1883, 747. — (4) Ber. 1883, 534. — (5) JB. f. 1882, 477 f. — (6) JB. f. 1881, 415.

klärung der Constitution des *Oxaläthylins* (1), welches vielleicht die Formel [$C_3H_2(CH_3)N$]NC_2H_5, also die eines Methyläthylglyoxalins besitzen konnte, wurde zunächst von Ihm auf folgende Weise *Aethylglyoxalin* (C_3H_3N)NC_2H_5 bereitet: 1 Mol. Glyoxalin wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Bromäthyl entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, oder kurze Zeit auf 120° erhitzt. Danach löst man die entstandene Molekülverbindung in Wasser, zersetzt mit wässerigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt die entstandene Base mit Chloroform aus. Diese, das benannte Aethylglyoxalin, ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkte 209 bis 210° und dem spec. Gewicht 0,999. Ihr *Platinsalz*, $(C_5H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser. Mit *Jodmethyl* vereinigt sie sich direct unter heftiger Einwirkung zu einer in grofsen zerfliefslichen Prismen krystallisirenden, bei 74 bis 75° schmelzenden Substanz. Dieselben vereinigen sich noch in wässeriger Lösung mit *Jodcadmium* zu dem Körper $[(C_3H_3N{=}NC_2H_5) . CH_3J]_2 . CdJ_2$, der aus verdünntem Alkohol in Blättern krystallisirt und bei 151 bis 152° schmilzt. Schüttelt man das Jodmethyladditionsproduct mit Chlorsilber und versetzt danach mit Platinchlorid resp. Chlorzink, so erhält man das *Platinsalz*, $[(C_3H_3N{=}NC_2H_5) . CH_3Cl]_2 . PtCl_4$ (Schmelzpunkt 194 bis 195°), resp. das *Chlorzinksalz*, $[C_3H_3N{=}NC_2H_5) . CH_3Cl]_2 . ZnCl_2$, welches letztere leicht lösliche, durchsichtige, bei 157 bis 159° schmelzende Krystalle zeigt. Es gelang indefs nicht, aus dem Jodmethylat durch Destillation mit Kali eine entsprechende Base zu erhalten, vielmehr schien dabei Diäthyloxamid zu entstehen. Nicht bessere Resultate erhielt Er, als Er versuchte, das *Jodäthyladditionsproduct* des *Methylglyoxalins* (2) durch Kali zu zerlegen. Dieses Product: $C_3H_3N{=}NCH_3 . C_2H_5J$ krystallisirt übrigens in schönen, zerfliefslichen Prismen, die auch die entsprechenden, den obigen analog zusammengesetzten Jodcadmium-, Platinchlorid- und Zinkchloridsalze gaben. Es wurde mithin versucht, durch Behandlung mit Brom zum Ziele zu kommen,

(1) JB. f. 1880, 520 f. — (2) JB. f. 1881, 414.

da voraussichtlich aus einem Körper $[C_3H_2(CH_3)]N(C_2H_5)$ (Oxaläthylin?) zunächst nur ein Dibromderivat $(C_3Br_2(CH_3)]NC_2H_5$ entstehen konnte. Als nun in Methylglyoxalin (Oxalmethylin) nach Auflösen in verdünnter Schwefelsäure Brom eingetröpfelt wurde, bildete sich *Tribrommethylglyoxalin* (1) und ganz Analoges geschah bei gleicher Reaction mit dem obigen *Aethylglyoxalin*, das dabei in *Tribromäthylglyoxalin* (Schmelzp. 61 bis 62°) (2) überging. Diese Tribromverbindungen sind unlöslich in kaltem Wasser wie in Alkalien, löslich aber, und zwar unverändert, in heifser conc. Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Verbindungen wieder aus. In *Oxaläthylin* indefs konnten bei gleicher Behandlung nur zwei Atome Brom zu *Dibromoxaläthylin* substituirt werden. Das zunächst sich abscheidende Oel wird zur Zerstörung entstandener Polybromide mit Alkali gewaschen, wodurch es zugleich allmählich krystallinisch wird. Im reinen Zustande ist es krystallinisch, in Säuren leicht, in Wasser und Alkalien nicht löslich; es schmilzt bei 38°. Das *Platinsalz* krystallisirt gut. Hiernach scheint es wirklich, dafs das Oxaläthylin *Methyläthylglyoxalin* $C_3H_2(CH_3)N{=}NC_2H_5$ sei. — Was das Glyoxalin betrifft, so wendet sich Wallach namentlich gegen Radziszewski (3), welcher demselben eine Constitution gab, wonach es eine tertiäre Base sei. Er zeigt im Gegentheil, dafs dasselbe als secundäre Base folgender Reaction nach zu betrachten sei, nach welcher sich leicht ein Wasserstoffatom derselben durch Benzyl substituiren lasse. Erwärmt man Glyoxalin (1 Mol.) mit Benzylchlorid (1 Mol.) schwach, so erfolgt unter stürmischer Reaction die Bildung von *Benzylglyoxalin*, $(C_3H_3N)N{-}CH_2C_6H_5$. Zur Gewinnung desselben löst man das Reactionsproduct in Wasser, treibt das Benzylchlorid mit Wasserdämpfen ab und macht den Rückstand alkalisch. Dabei fällt ein schweres Oel nieder, das nach der Rectification das reine Benzylglyoxalin vom Siedepunkt 310° sowie Schmelzpunkt 70 bis 71° vorstellt. Es ist in kaltem Wasser nicht, in Aether schwer löslich; das *Platinsalz* $(C_{10}H_{10}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$

(1) Wyfs, JB. f. 1877, 484. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1882, 564.

kann aus alkoholischer Salzsäure krystallisirt erhalten werden. — Auch gegen die von Radziszewski (1) aufgestellte Constitutionsformel des *Paraoxalmethylins*, als einer tertiären Base, wendet sich Wallach und studirte Er zu dem Ende die molekularen Umlagerungen, welche die damit verwandten Körper bei bestimmten Reactionen zeigen. Er fand dadurch, dafs die alkylirten *Glyoxaline* $(C_3H_3N)NR$ beim Hindurchleiten durch eine kurze, zum Glühen erhitzte Glasröhre sich in *isomere* Verbindungen verwandeln lassen. Diese nennt Er *Paraglyoxaline*. Das so erhaltene *Paramethylglyoxalin* ist mit dem *Paraoxalmethylin* (2) identisch, weshalb er diesem die *Constitutions*formel $[C_3H_2(CH_3)N]NH$, also die einer secundären Base giebt. Erhitzt man dasselbe mit Jodäthyl (1 Mol.) in ätherischer Lösung auf 100°, entfernt nach der Einwirkung den Aether, versetzt mit conc. Kalilauge, schüttelt mit Chloroform aus und rectificirt, so erhält man *Oxaläthylin* (3). *Paraäthylglyoxalin*, $[C_3H_2(C_2H_5)N]NH$, dem Paramethylglyoxalin analog bereitet, ist eine schön krystallisirende, bei 76 bis 77° schmelzende Substanz, deren *Platinsalz* in Prismen oder Platten anschiefst. Diese Base liefs sich mittelst Propylbromid (gleiche Moleküle) beim Erhitzen auf 100° sowie nach späterem Versetzen mit Kali in *Oxalpropylin* (4) verwandeln; vielleicht ist sie mit dem *Paraoxaläthylin* (5) Radziszewski's identisch. — Ein *Parapropylglyoxalin* scheint analog den obigen homologen Glyoxalinen sich zu bilden, indefs wurde es bis jetzt nicht näher charakterisirt. — Einlich fand Wallach, dafs *Oxaläthylin* (3) beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr neben Blausäure *Paraoxalmethylin* (2) liefert. — Derselbe kritisirte auch die von Japp (5) angeführte Formel des *Glyoxalins*: (=N–CH=CH–NH–)≡CH.

A. Combes (6) erhielt nach folgender Methode eine sauerstoffhaltige *Base (Amin?)* aus *Crotonaldehyd*. Man löst letzteren in

(1) JB. f. 1882, 479 f. — (2) JB. f. 1882, 480. — (3) JB. f. 1880, 520 f. (4) JB. f. 1881, 415. — (5) In der JB. f. 1882, 789 angeführten Abhandlung; siehe auch Japp, diesen JB. S. 645 (Paraoxalmethylin). — (6) Compt. rend. **96**, 1862.

wasserfreiem Aether, kühlt auf — 20° ab und leitet trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein. Nach der Absorption, die unter starker Wärmeentbindung vor sich geht, hat man die betreffenden Gefäfse zu verschliefsen und ans Sonnenlicht zu stellen während zwei oder drei Tage; hierdurch haben sich zwei Schichten gebildet, von denen die untere dickliche das Hauptproduct darstellt, während die obere wesentlich eine Lösung von diesem in Aether ist. Durch Destillation der unteren Schicht im Vacuum bei 200° erhält man die neue Verbindung, die ebenfalls aus der ätherischen Flüssigkeit sich gewinnen läfst. Sie besitzt die Formel $C_8H_{16}N_2O$, zeigt alkalische Eigenschaften und die Fähigkeit, mit Wasser unter Wärmeentbindung zu einem weifsen krystallinischen *Hydrat* sich zu vereinigen. Letzteres ist in Wasser löslich, vereinigt sich mit Chlorwasserstoff mit grofser Energie und giebt ein gelbes krystallinisches Platinsalz.

E. Fischer (1) stellte ein Homologes des *Diacetonamins* (2), das *Benzdiacetonamin*, $C_{13}H_{17}NO$, dar. Zu dem Ende wird 1 Thl. saures oxals. Diacetonamin nach der Auflösung in 3 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Bittermandelöl 10 Stunden hindurch am Rückflufskühler gekocht. Auf die Weise erhält man zunächst das Oxalat der neuen Verbindung, das heifs abzufiltriren und mit heifsem Alkohol bis zur Entfärbung zu waschen ist. Durch Kalilauge scheidet sich daraus die freie Base als farbloses zähes Oel ab, welches nach der Reinigung aus Aether alsbald krystallisirt. Aus heifsem Ligroïn fällt sodann dieselbe in gut ausgebildeten farblosen Tafeln aus vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das oben schon genannte *Oxalat*, $(C_{13}H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$, läfst sich auch durch Hinzufügen von Oxalsäure zur wässerigen oder alkoholischen Lösung in feinen weifsen Blättchen abscheiden; in Salzsäure und Oxalsäure ist es leicht löslich. Das nicht näher charakterisirte *Goldsalz* kann man mittelst Goldchlorid aus der salzs. Lösung der Base ausfällen; es zeigt goldgelbe Nadeln. — Durch Natriumamalgam wird das Amin zu einer Alkoholbase

(1) Ber. 1883, 2236. — (2) JB. f. 1874, 525 f.

$C_{13}H_{19}NO$ reducirt, welche von Ihm *Benzdiacetonalkamin* benannt und folgendermafsen dargestellt wurde. Man löst Benzdiacetonamin in 50 Theilen Wasser sowie wenig Salzsäure und trägt in der Weise in die gut gekühlte Flüssigkeit zu kleinen Antheilen Natriumamalgam ein, dafs, sobald freies Alkali entstanden ist, dasselbe durch neue Säure abgestumpft wird. Nach Beendigung der Reaction ist stark mit Alkali zu übersättigen, mit Aether auszuziehen, der ätherische ölige Rückstand in wenig Alkohol zu lösen, mit alkoholischer Salzsäure zu neutralisiren und endlich bis zur beginnenden Trübung Aether hinzuzusetzen. Auf die Weise erhält man das *chlorwasserstoffs.* Salz des *Benzdiacetonalkamins*, $C_{13}H_{19}NO \cdot HCl$, in kleinen harten Krystallen, die aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren sind; in Wasser sind sie leicht löslich. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade liefert das Alkamin oder sein Hydrochlorat eine neue, mit Wasserdämpfen flüchtige, nach Piperidin riechende Base, die hiernach dem Triacetonin (1) analog sein dürfte.

Derselbe (2) erhielt durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure (2 Thle.) auf *Triacetonalkamin* (3) während 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 100° (auf dem Wasserbade) eine Base der Formel $C_9H_{17}N$, die Er *Triacetonin* nennt. Um diese zu gewinnen, wird die anfangs erhaltene, dunkel gefärbte, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse mit Wasser und Alkali behandelt, das sich absondernde Oel mit Wasserdampf destillirt und das in die Vorlage übergehende Oel nebst dem Wasser stark abgekühlt, wonach jenes zu einem *Hydrat* erstarrt. Dasselbe läfst sich abfiltriren und mittelst Aether vom Wasser befreien; das daraus bereitete *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_9H_{17}N \cdot HCl$, löst sich leicht in Wasser wie Alkohol und kann aus dieser Lösung durch Aether in weifsen, bei 293° schmelzenden Nadeln abgeschieden werden. Das *bromwasserstoffs. Salz* krystallisirt in feinen weifsen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Die aus den Hydrat durch festes

(1) Diese Seite. — (2) Ber. 1883, 649, 1604. — (3) JB. f. 1876, 686.

Alkali entstehende freie Base wurde nicht näher untersucht; sie erscheint als leicht bewegliche, farblose, nach Piperidin riechende Flüssigkeit, welche ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure [Nitrosaminbildung (1)] nach als secundäres Amin anzusprechen ist. — Die schon von Ladenburg (2) studirte Umwandlung des Tropins in *Tropidin* durch conc. Schwefelsäure hat Fischer derart präcisirt, daſs Er dazu auf 1 Thl. Tropin 3 Thle. Säure nahm und wie oben auf dem Wasserbade erwärmte, sodaſs also ein mit dem Triacetonalkamin analoges Verhalten des Tropins constatirt werden konnte. — Ein Homologes des Triacetonalkamins, das *Triacetonmethylalkamin*, $C_9H_{18}(CH_3)NO$, entsteht leicht durch Erhitzen von 1 Thl. des ersteren mit 2 Thln. Jodmethyl und 3 Thln. Methylalkohol während 8 Stunden auf 100°. Zur Gewinnung wird das Rohproduct zur Trockne verdampft, mit schwefliger Säure wieder aufgenommen, mit conc. Kalilauge versetzt, das sich abscheidende, alsbald krystallinisch erstarrende Oel mit Aether ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand mit wenig lauwarmem Wasser aufgenommen. Hiernach scheidet sich beim Abkühlen die Base in farblosen feinen Blättern ab, die erst nach einigen Tagen über Phosphorsäureanhydrid völlig wasserfrei werden. Sie schmelzen sodann bei 74°, sind bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig und besitzen eine stark alkalische Reaction. Die *Salze* dieser Base wurden nicht näher untersucht, auch nicht die neue Base, die aus jener durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Die Abhandlung von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (3) über *Pyrrolderivate*: Tetrolurethan, Tetrolharnstoff, Allylpyrrol und Tetrajodpyrrol ist ausführlich noch einmal in der Gazzetta chimica italiana (4) erschienen.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (5) erhielten bei der Einwirkung von gasförmigem *Chlorcyan* auf *Pyrrolkalium*

(1) JB. f. 1878, 458. — (2) JB. f. 1881, 955. — (3) JB. f. 1882, 484. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 14. — (5) Ber. 1883, 64; Gazz. chim. ital. **13**, 102.

nicht sogleich günstige Resultate, als Sie das getrocknete Gas mittelst einer Saugpumpe durch einen Ballon (unter Kühlung) streichen ließsen, in welchem die fein gepulverte Kaliumverbindung in absolutem Aether vertheilt war. Nachdem von der gesättigten, gelbbraun gefärbten Masse das Chlorkalium abfiltrirt sowie der Aether abdestillirt worden war, gelang es nicht, durch Fractionirung eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu erhalten. Dagegen krystallisirten die einzelnen Fractionen (130 bis 210°) nach einigen Monaten zum gröfsten Theil aus. Nach dem Abwaschen der so erhaltenen Krystalle mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liefsen sich lange dünne weifse, der Glaswolle ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 210° und der Formel C_4H_4N-CN : *Cyanpyrrol (Tetrolcyanamid)* gewinnen. Obschon die Bestimmung der Dampfdichte kein Resultat ergab, so halten Ciamician und Dennstedt der Bildungsweise der Substanz nach doch dafür, dafs ihr die verdreifachte Formel $(C_5H_4N_2)_3$, also diejenige eines *Tetrolcyanuramids (Tetrolmelamins)* zukomme. Der neue Körper ist fast nicht in kaltem, wenig löslich in siedendem Alkohol, sowie unlöslich in Wasser; unter Zersetzung ist er oberhalb 300° flüchtig. Durch Salzsäure sowie verdünnte kalte Salpetersäure wird er nicht verändert, ebensowenig von wässeriger Kalilauge, während alkoholische ihn in Pyrrol verwandelt, wahrscheinlich folgender Gleichung gemäfs: $(C_5H_4N_2)_3 + 3H_2O = 3C_4H_5N + (CNOH)_3$. — Wahrscheinlich entsteht anfangs bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Pyrrolkalium Tetrolcyanamid, eine offenbar unbeständige Verbindung, welche allmählich in Tetrolcyanuramid übergeht.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) haben nachgewiesen, dafs die von R. Schiff (2) als Acetylpyrrol beschriebene Substanz als *Pseudoacetylpyrrol* aufzufassen ist, welches letztere sich übrigens neben dem eigentlichen *Acetylpyrrol* durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *Pyrrol* bildet. Zur Darstellung und Trennung dieser Körper erwärmt man auf dem

(1) Gazz. chim. ital. 13, 455; Ber. 1883, 2348. — (2) JB. f. 1877, 440.

Oelbade am Rückflufskühler während 6 Stunden 50 g Pyrrol mit 300 g Essigsäureanhydrid und 60 g frisch geschmolzenen Natriumacetats, destillirt danach die erhaltene schwarze halbfeste Masse unter vermindertem Luftdruck aus dem Wasserbade (wodurch unangegriffenes Pyrrol und überschüssiges Essigsäureanhydrid entfernt wird), sowie endlich den krystallinischen Rückstand im Wasserdampfstrom. Hierdurch geht zunächst ein Oel (das weiter unten zu beschreibende Acetylpyrrol) über; scheidet danach das Destillat beim Abkühlen Krystalle ab, so unterbricht man die Operation, fügt zum Kolbenrückstande, falls ein schwarzes Oel am Boden liegt, siedendes Wasser bis zur Auflösung desselben hinzu, kocht mit Thierkohle und krystallisirt die nach dem Filtriren aus der Lösung sich abscheidenden Nadeln mehrfach aus heifsem Wasser um. (Die Mutterlaugen werden wegen der Flüchtigkeit des Pseudoacetylpyrrols mit Wasserdämpfen nicht eingedampft, sondern mit Aether ausgeschüttelt.) Man erhält aus 50 g Pyrrol 20 g reines *Pseudoacetylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_3O)$–NH, welches letztere bei 90° schmilzt und bei 220° (uncorr.) siedet und im Uebrigen die von Schiff (1) für Acetylpyrrol angegebenen Eigenschaften besitzt, mit Ausnahme dessen, dafs es sich in Kali leichter als in Wasser löst und sich beim Kochen mit jenem nicht in Essigsäure und Pyrrol spaltet. Fügt man zur Lösung des Pseudoacetylpyrrols in heifsem Wasser Silbernitrat nebst einigen Tropfen Ammoniak, so erhält man einen weifsen krystallinischen Niederschlag der Formel $C_4H_3(C_2H_3O)NAg$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (einer heifsen Lösung von 14 g in einem halben Liter Wasser) unter Hinzufügung von ein wenig Kali sowie Erwärmen geht das Pseudoacetylpyrrol (5 g in 500 ccm Wasser) in *Pyrrolketoncarbonsäure* C_4H_3(–CO–COOH)NH über. Man erwärmt zum Schlufs der Operation bis zum Sieden, schüttelt sodann das hellgelbe Filtrat zur Wiedergewinnung des unveränderten Pseudoacetylpyrrols mit Aether aus, dampft bis auf ein kleines Volum ein, säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether von Neuem

(1) JB. f. 1877, 440.

und zwar sehr sorgfältig (12 bis 14 Ausschüttelungen sind nöthig) aus. Das Abdestilliren des letzteren von den Auszügen mufs danach mit der Vorsicht geschehen, dafs nicht ganz zur Trockne verdampft wird, weil dadurch Zersetzung des Rückstandes eintritt; nach dem Destilliren bis zur starken Concentration hat man vielmehr die hinterbleibende Masse mit Thierkohle zu kochen, abzufiltriren und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Man erhält derart gelbe krystallinische Krusten, die sich an der Luft bräunen und die durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol mittelst Thierkohle zu reinigen sind (Ausbeute 20 Proc. des Pseudoacetylpyrrols). Die neue Säure krystallisirt hierbei selbst aus Benzol mit Krystallwasser : $C_6H_5NO_3 . H_2O$; sie schmilzt zwischen 74 und 76° und zeigt im Uebrigen gelblich gefärbte Nadeln. Dieselben verlieren das Wasser über Schwefelsäure (im Vacuum) sowie über Chlorcalcium; wasserfrei erscheint der Körper aus Benzol ebenfalls in feinen gelben Nadeln von unbestimmtem Schmelzpunkt, die sich gegen 113 bis 115° zersetzen. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich; die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Durch Erwärmen mit Salzsäure giebt die neue Ketoncarbonsäure eine intensiv carminrothe, dem Eosin (1) ähnliche Lösung, die durch ein Alkali in Grüngelb übergeht, welche Farbe beim Ansäuern wieder in Roth zurückverwandelt wird. Nach dem Auflösen in Wasser fällt Silberlösung aus dem Körper die *Silberverbindung* $C_4H_3(-CO-COOAg)NH$ aus, die man aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln erhält. — Das oben schon erwähnte, neben dem Pseudoacetylpyrrol entstehende, als eigentliches *Acetylpyrrol* $C_4H_4N-C_2H_3O$ zu bezeichnende Oel läfst sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch fractionirte Destillation reinigen. Man fractionirt bis zum Siedepunkt 177 bis 178°. Leichter erhält man dieses Acetylpyrrol durch Einwirkung von Acetylchlorid (der berechneten Menge) auf *Pyrrolkalium* (30 g) in Verdünnung mit Aether (250 g).

(1) JB. f. 1876, 441.

Man operirt am Rückflufskühler sowie unter Abkühlen, da sich die Masse freiwillig zum Sieden erhitzt, und zwar derart, daß man zu dem in dem Aether vertheilten Pyrrolkalium das in 50 ccm Aether gelöste Acetylchlorid allmählich tropfen läßt. Die Reaction ist in etwa 15 Minuten beendet; aus der rothen Flüssigkeit destillirt man danach den Aether ab, behandelt den Rückstand im Wasserdampfstrom, trocknet das übergehende Oel mit Chlorcalcium und fractionirt dasselbe. Die Ausbeute beträgt 40 Proc.; neben dem Hauptproduct entsteht allerdings etwas (3,3 Proc.) Pseudoacetylpyrrol. Zum Unterschiede von letzterem Körper besitzt das *Acetylpyrrol* einen von jenem durchaus verschiedenen Geruch, ist in Wasser fast unlöslich und giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Es reducirt Silbernitratlösung, wovon es aufgenommen wird, nach einiger Zeit; mit Salzsäure verharzt es; kocht man es mit Kalilauge, in welcher es unlöslich ist, so spaltet es sich leicht in Pyrrol und Essigsäure. — Durch Einwirkung von Brom in Eisessig auf das in dem gleichen Mittel gelöste Pseudoacetylpyrrol erhält man je nach der Menge des ersteren *Mono-*, *Di-* oder *Pentabrompseudoacetylpyrrol.* Das Monoderivat $C_4H_2Br(C_2H_3O)$–NH bildet sich wie das Dibromderivat ohne äufsere Erwärmung; ersteres fällt aus der Reactionsmasse allmählich als krystallinischer Niederschlag aus und kann man es mittelst seiner viel geringeren Löslichkeit als die des Pseudoacetylpyrrols von diesem durch Umkrystallisiren aus Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) trennen. Das Monobrompseudoacetylpyrrol zeigt lange farblose abgeplattete Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°. Das *Dibrompseudoacetylpyrrol*, $C_4HBr_2(C_2H_3O)$–NH, erhält man aus dem Rohproduct durch Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren des ausfallenden weifsen Niederschlages aus diesem. Es bildet weifse, bei 143 bis 144° schmelzende Nadeln, die übrigens reiner als auf directem Wege aus der Mutterlauge des Monobromderivats erhalten werden. Letztere wird zu dem Ende in Wasser gegossen, der entstehende weifse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Gemenge von Mono- und Dibromderivat), das alkoholische Filtrat eingedampft und

der Rückstand mittelst Thierkohle aus Wasser gereinigt. Zur Darstellung des *Pentabrompseudoacetylpyrrols* $C_4Br_3(C_2Br_2OH)$-NH endlich mufs die Reactionsmasse später einige Minuten hindurch erwärmt werden; es fällt aus derselben beim Erkalten nach einiger Zeit aus in kleinen farblosen Nadeln, die mittelst siedendem Eisessig zu reinigen sind. Im reinen Zustande schmilzt die Verbindung bei 200°.

Nach G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) erhält man nach folgender Vorschrift aus *Pyrrol*, Essigsäure und Zinkstaub eine neue, wasserstoffreichere Base: *Pyrrolin*, C_4H_7N. Zu dem Ende erwärmt man ersteres (20 g) schwach, doch so, dafs eine stetige Entbindung von Wasserstoff statthat, mit 400 g der Säure vom spec. Gewicht 1,06 und 20 g Zinkstaub, fügt nach acht Stunden weitere 20 g des letzteren sowie nach abermals acht Stunden 10 g desselben hinzu. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich durch gelb allmählich orangeroth und endlich (nach Aufhören der Wasserstoffentbindung) grün. Hiernach destillirt man die Essigsäure und das unangegriffene Pyrrol zweckmäfsig im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade ab, übergiefst die graugrüne, rückständige Masse mit Wasser, in welchem sie sich zum Theil nebst einem Harz (von welchem letzteren auch im Rückstande neben dem Zink ein Theil verbleibt) löst und behandelt die grüne Lösung zur Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff. (Zur Wiedergewinnung des unangegriffenen Pyrrols schüttelt man das obige Destillat nach der Sättigung durch Alkali mit Aether aus.) Das Filtrat wird sodann unter Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne verdampft, der braune, harzartige Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Kalihydrat im Ueberschufs versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt, wobei grofse Mengen von Ammoniak entweichen. Das Destillat versetzt man mit Salzsäure im Ueberschufs, dampft zur Zerstörung der letzten Spuren von Pyrrol ein, versetzt den in wenig Wasser gelösten Rückstand von Neuem mit festem Alkali im starken Ueberschufs, destillirt und fügt letzteres

(1) Ber. 1883, 1536; Gazz. chim. ital. 13, 395.

wiederum zum ersten Theil des Destillats hinzu. Hiernach scheidet sich unter Ammoniakentbindung ein Oel aus, das nach dem Trocknen über Kali fast vollständig zwischen 90 und 91° siedet. Dasselbe, welches die neue Base repräsentirt, ist sehr leicht in Wasser löslich, hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Es ist sehr schwierig, aus ihr die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen, weshalb ihre Formel nicht aus der Analyse der freien Base, sondern ihres *Chlorhydrats* $C_4H_7N . HCl$ abgeleitet wurde. Dieses stellt man dar durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die Lösung der Base in absolutem Aether, wodurch ein weifser pulveriger Niederschlag erhalten wird, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus diesem bildet es abgeplattete Prismen, die an der Luft zerfliefslich sind und bei 173 bis 174° schmelzen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_4H_7N . HCl)_2 . PtCl_4$, entsteht als orangerother krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser sich in triklinen Krystallen abscheidet. Nach G. la Valle ist das Axenverhältnifs a : b : c = 1,65801 : 1 : 1,58370; α = 73°23′, β = 86°3′, γ = 105°46′26″. Beobachtete Formen : (001), (100), (010), (101), ($\bar{1}$01), (0$\bar{1}$1), (0$\bar{1}$2), (110), (111), (1$\bar{1}$1). Gemessene Winkel : (010) : (001) = 73°25′, (100) : (101) = 44°22′, (101) : (001) = 41°41′, (111) : (101) = 48°23′, (111) : (001) = 45°39′. Die Spaltbarkeit ist gering nach (100); Dichroïsmus mittelmäfsig. Unter Umständen scheint dieses Platinsalz auch mit Wasser zu krystallisiren. Zur Untersuchung der Natur des *Pyrrolins* wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe studirt, wobei es sich zeigte, dafs es ein secundäres Amin sei. Jodmethyl wirkt sehr heftig darauf ein; man läfst hierfür einen Ueberschufs von demselben in eine Lösung von Pyrrolin in Methylalkohol tröpfeln und zwar am Rückflufskühler unter Druck einer kleinen Quecksilbersäule. Die Flüssigkeit erwärmt sich freiwillig zum Sieden; später ist sie indefs noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen, sodann Methylalkohol und überschüssiges Jodmethyl abzudestilliren und der feste verbleibende Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren, aus welchem die neue Substanz in perlmutterglänzenden Blättchen

auskrystallisirt. Dieselbe besitzt die Formel eines *Dimethylpyrrolammoniumjodids* $C_4H_6N-CH_3 . CH_3J$ und zeigt auch die Eigenschaften eines solchen, da ihre Lösung in Wasser durch Kali nicht zersetzt wird. In kaltem Alkohol ist der Körper nicht, in siedendem etwas löslich. Er schmilzt bei etwa 286° unter Zersetzung; mit frisch gefälltem Chlorsilber erhält man daraus (in wässeriger Lösung) das entsprechende *Chlorid*, mit Silberoxyd in gleicher Weise eine nicht näher untersuchte Base. — Behandelt man eine Lösung des Pyrrolins in verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrit, so erhält man *Nitrosopyrrolin*, C_4H_6N-NO. Zur Gewinnung desselben kocht man das Einwirkungsproduct bis zum Entweichen der salpetrigen Säure und zieht mit Aether aus, oder versetzt zunächst mit Kali, destillirt sodann im luftverdünnten Raum und krystallisirt das so erhaltene, beim Erkalten erstarrende, hellgelb gefärbte Oel aus Petroleumäther um, wonach man fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 38° erhält. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und verhalten sich gegen Schwefelsäure und Phenol als Nitrosamine; beim Erwärmen geben sie zunächst einen aromatischen Geruch, später zersetzen sie sich unter Verpuffung.

G. L. Ciamician und P. Silber (1) haben den von Ciamician und Danesi (2) erhaltenen Körper C_5Cl_7NO zur näheren Prüfung der Einwirkung von Wasser (20 g auf 4 g Substanz) bei 130° (im Rohr während 6 bis 7 Stunden) ausgesetzt. Sie erhielten dadurch neben Ammoniak, Kohlensäure und Chlorwasserstoff *α-Dichloracrylsäure* (3). Letztere läfst sich durch Aether ausschütteln. Die Zersetzungsgleichung scheint daher die folgende zu sein : $C_5Cl_7NO + 5H_2O = C_3Cl_2H_2O_2 + 5HCl + NH_3 + 2CO_2$.

G. L. Ciamician und P. Silber (4) bewirkten die Synthese des *Pyrocolls* (5) aus der *Carbopyrrolsäure* (*α*- oder *β*-? *F.*) (6), welche Sie nunmehr nach einem Vorgange von Schwa-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 320. — (2) JB. f. 1882, 487 f. — (3) JB. f. 1879, 606. — (4) Gazz. chim. ital. **13**, 563. — (5) JB. f. 1881, 428. — (6) JB. f. 1880, 811; JB. f. 1881, 428.

n e r t (1) aus den Destillationsproducten des *schleims. Ammoniums* gewannen. Zu dem Ende erhitzten Sie letzteres in kleinen Retorten sowie in Antheilen zu je 20 g in einem Metallbade auf circa 300°, wodurch Sie aus 1 kg Säure 50 g reines Carbopyrrolamid erhielten. Um dieses zu zersetzen, verseiften Sie zwar auch (nach S c h w a n e r t) anfangs dasselbe mit Barytwasser, fällten jedoch danach die Lösung des Barytsalzes mit Natriumcarbonat und versetzten sodann das Filtrat mit Schwefelsäure in geringem Ueberschufs. Bei der letzteren Operation ist Erhitzen zu vermeiden und danach sogleich die Säure durch Aether auszuschütteln, anderenfalls tritt etwas Zersetzung derselben unter Rothfärbung ein. Zur Ueberführung der Carbopyrrolsäure in Pyrocoll läfst man diese (10 g) am Rückflufskühler mit einem Ueberschufs an Essigsäureanhydrid 1/4 Stunde hindurch kochen. Bei der Reaction bildet sich etwas Acetylpyrrol, das in der schwarzen öligen, nicht krystallisirenden Masse des Rohproducts, von welchem das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt wurde, enthalten ist. Um das Pyrocoll davon zu befreien, erhitzt man diese Masse im Oelbade auf 160 bis 190° so lange in einer Retorte, bis der Inhalt derselben plötzlich ins Kochen kommt und reichliche Dämpfe von Essigsäure sich entbinden. Aus letzterer läfst sich sodann die rückständige feste Substanz umkrystallisiren und das so erhaltene *Pyrocoll* in einem Strom von Kohlensäure schliefslich sublimiren. Danach bildete es gelbliche Schuppen vom Schmelzpunkt 267°, wodurch es mit dem Pyrocoll aus Leim sich als identisch erwies. — Obschon bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Carbopyrrolsäure sich offenbar zunächst ein Acetylderivat der letzteren bildet, gelang es doch nicht, dasselbe zu isoliren; durch Destillation der erwähnten öligen schwarzen Masse mit Wasserdampf liefs sich nur das genannte Acetylpyrrol abscheiden. Aus vorstehender Synthese glauben Sie für das Pyrocoll die *Constitutions*formel $(-\dot{C}_4H_2N-CO-)=(-C_4H_2N-CO-)$ ableiten zu können.

(1) JB. f. 1860, 267.

G. L. Ciamician und P. Silber (1) fanden, dafs das von Ciamician und Danesi (2) dargestellte *Dibrompyrocoll* leichter als auf die von Diesen beschriebene Weise sich direct aus Pyrocoll und Brom (ohne Verdünnung) bereiten lasse. Erhitzt man indefs das Gemisch beider Körper nach der zunächst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgten Einwirkung im Rohr einige Stunden hindurch bei 100°, verdampft danach das überschüssige Brom, kocht den gelben amorphen Rückstand wiederholt mit Eisessig, bis dieser nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, und erhitzt ihn endlich im Rohr mit demselben 8 Stunden hindurch auf 130°, so erhält man kleine gelbe Nadeln von *Tetrabrompyrocoll* $C_{10}Br_4H_2N_2O_2$. Diese sind in Alkohol, Aether, Toluol und Chloroform ganz unlöslich, sie lösen sich nur spurenweise in siedendem Eisessig und zersetzen sich bei 250° allmählich. Kocht man das rohe (also das obige gelbe Pulver) Tetrabrompyrocoll mit Kalilauge bis zur völligen Lösung, so erhält man *Dibromcarbopyrrolsäure.* — Der schon früher (3) aus Pyrocoll und Phosphorchlorid erhaltene Körper der empirischen Zusammensetzung C_5Cl_7NO besitzt nach Ciamician und Danesi die rationelle Formel $C_{10}Cl_6N_2O_2 . Cl_8$ und ist hiernach als eine Molekülverbindung : *Perchlorpyrocolloctochlorid* aufzufassen. Dasselbe entsteht der beschriebenen Darstellung zufolge (aus 10 g Perchlorpyrocoll erhält man 6,5 g Octochlorid), allein meistens neben ein wenig der Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$, von welcher man es auf die Weise trennt, dafs man das zunächst aus siedendem Eisessig gereinigte Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur in Aether löst und die Lösung langsam in einem hohen Gefäfs an der Luft verdunsten läfst. Auf die Weise lassen sich die anfangs ausfallenden grofsen Würfel des Octochlorids mechanisch von den Prismen der Substanz $C_{10}Cl_{10}N_2O$ trennen. Auch durch Sublimation gelingt die Trennung, da letzterer Körper bei erheblich höherer Temperatur als das Octochlorid des Perchlorpyrocolls (dieses sublimirt bei etwas über

(1) Ber. 1883, 2388; Gazz. chim. ital. **13**, 403. — (2) JB. f. 1882, 487. — (3) JB. f. 1882, 488; siehe auch S. 659.

100°) sich verflüchtigt. Letzteres erfährt durch Zinkstaub und Eisessig eine Reduction zu *Tetrachlorpyrrol*, C_4Cl_4NH, welches auf die Weise darzustellen ist, dafs man jenes in der nöthigen Menge Eisessig löst, so viel Wasser hinzufügt, dafs eben wieder eine Fällung entsteht und nun mit Zinkstaub am aufsteigenden Kühler kocht. Man erhitzt die lebhaft reagirende Masse drei Stunden hindurch gelinde, verdünnt danach mit Wasser, destillirt mit Wasserdampf und sodann mit diesem das Filtrat von dem übergehenden, allmählich über Chlorcalcium erstarrenden Oel von Neuem, um den Rest des Tetrachlorpyrrols zu gewinnen. Die so erhaltenen Krystallmassen (Ausbeute 33 Proc.) lassen sich aus Petroleumäther umkrystallisiren; sie bilden danach farblose Blättchen, die bei 110° unter Zersetzung schmelzen, in Alkohol und Aether sehr leicht und wenig in Wasser löslich sind. Bei der Verflüchtigung mit Wasserdampf entwickelt dieses Tetrachlorpyrrol einen charakteristischen Geruch, ähnlich dem Dampfe von Tetrajodpyrrol; es verändert sich leicht freiwillig zu einer braunen resp. schwarzen Masse, reagirt in Lösung schwach sauer, löst sich sowohl in kohlensauren als ätzenden Alkalien und fällt aus einer solchen Lösung unverändert durch Zusatz einer Säure wieder aus. Durch Silbernitrat wird es aus seiner ammoniakalischen Lösung gefällt, durch kochende Salzsäure nicht verändert, dagegen von Salpetersäure völlig oxydirt. Erwärmt man das Tetrachlorpyrrol mit conc. Schwefelsäure gelinde, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche durch ein paar Tropfen Wasser schön violett, durch einen Ueberschufs davon aber grün gefärbt wird resp. eine grüne Fällung giebt, die sich in Kalihydrat mit intensiv orangegelber Farbe löst. Natriumamalgam sowie Kalihydrat und Zinkstaub sind ohne Einwirkung auf den Körper; seine Bildungsgleichung dürfte die folgende sein : $C_{10}Cl_6N_2O_2 . Cl_6 + 2 H_2O + 2 H_2 = 2 C_4Cl_4NH + 2 CO_2 + 6 HCl$. — Durch Erhitzen des Perchlorpyrocolloctochlorids (4 g) mit Wasser (20 g) im Rohr auf 130° während 6 Stunden erhält man neben Kohlensäure, Ammoniak und Chlorwasserstoff *α-Dichloracrylsäure* (1), die man in üb-

(1) Bennet und Hill, JB. f. 1879, 606 f.

licher Weise durch Aether aus dem Rohproduct ausschütteln kann. Verdünnte Essigsäure allein, in der oben für die Darstellung des Tetrachlorpyrrols angegebenen Weise, bildet aus dem Octochlorid nach vierstündigem Kochen unter Entbindung von Kohlensäure und Chlorwasserstoff *Dichlormaleïnimid*, $C_4Cl_2O_2NH$ (vielleicht auch Dichlorfumarimid), welches letztere aus dem Rohproduct durch Abdestilliren des Retorteninhalts aus dem Wasserbade im luftverdünnten Raume zu gewinnen ist. Man krystallisirt den leicht gelb gefärbten Rückstand später aus heifsem Wasser wiederholt um, wodurch man weifse, 1 bis 2 cm lange Nadeln des Imids erhält. Diese schmelzen bei 179°; sie sind aufser in kochendem Wasser leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Mitteln; ihre wässerige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen Niederschlag der *Silberverbindung* $C_4Cl_2O_2NAg . NH_3$. Die Bildungsgleichung dieses Imids läfst sich durch folgendes Schema darstellen : $C_{10}Cl_6N_2O_2 . Cl_8 + 6 H_2O = 2 C_4Cl_2O_2{-}NH + 2 CO_2 + 10 HCl$. Die Identität dieses Körpers mit dem wirklichen Dichlormaleïnimid (oder Dichlorfumarimid) wurde durch *Synthese* desselben mittelst Chlor aus *Succinimid* bewahrheitet. Letzteres erhitzt man zu dem Ende in einem Literkolben im Oelbade auf 160° und läfst sodann in die geschmolzene Masse einen langsamen Strom von Chlor eintreten. Nach 20stündiger Operation löst man vorsichtig das Hauptproduct, ein weifses krystallinisches Sublimat, von der darunter befindlichen braunen Masse ab, zieht jenes mit Aether aus und krystallisirt den Extract zwei- bis dreimal aus heifsem Wasser um, wonach man die Nadeln der oben beschriebenen Verbindung erhält. Daneben finden sich indefs Blättchen von *Monochlormaleïnimid* (oder *Monochlorfumarimid)* $C_4ClHO_2{-}NH$, die nach dem Umkrystallisiren in den Mutterlaugen verbleiben. Letztere Verbindung läfst sich aus den Laugen durch Aether ausschütteln und sodann aus Chloroform reinigen. Sie zeigt grofse farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 131°, die in den gebräuchlichen Mitteln sich auflösen lassen und auch mit Silbernitrat eine Fällung geben. Durch Chlor in obiger Weise gehen sie

in das Dichlorid vom Schmelzpunkt 179° über. — Kocht man das Dichlormaleïnimid $C_4Cl_2O_2NH$ mit wässerigem Kali, bis das sich dabei entbindende Ammoniak entwichen ist und zieht die durch Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Aether aus, so erhält man eine Säure $C_4Cl_2O_4H_2$, welche Ciamician und Silber deshalb als *Dichlormaleïnsäure* ansehen, weil sie mit der von Hill (1) dargestellten Dibrommaleïnsäure grofse Aehnlichkeit zeigt. Dieselbe bildet zunächst einen zähen Syrup, welcher über Chlorcalcium krystallinisch wird, indefs an die Luft gebracht sehr bald wieder zerfliefst. Alkchol und Aether lösen sie leicht, dagegen ist sie in Benzol völlig unlöslich. Ihr *Silbersalz*, $C_4Cl_2O_4Ag_2$, stellt feine, in heifsem Wasser lösliche Nadeln vor, die beim Erhitzen verpuffen. Die freie Säure läfst sich durch Erhitzen (im Kohlensäurestrom) in das *Anhydrid* $C_4Cl_2O_3$ überführen, welches sublimirbar ist und im Uebrigen aus farblosen, bei 119 bis 120° schmelzenden Blättchen besteht, die in Wasser allmählich unter Rückbildung der Säure sich lösen. Von Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff werden sie unverändert und zwar sehr leicht aufgenommen. — Auch das *Dichlormaleïnimid* (2 g) giebt beim Erhitzen mit Wasser (20 g) im Rohr auf 125° während 8 Stunden die in analoger Weise aus dem Perchlorpyrocolloctochlorid (oben) entstehende α-Dichloracrylsäure (2); aus ersterem (dem Imid) läfst sich auch das oben abgehandelte *Tetrachlorpyrrol* synthetisch bereiten und zwar mittelst Phosphorpentachlorid, welches zu 12 g mit 3 g des Imids im verschlossenen Rohr 8 Stunden hindurch auf 160° erhitzt wurde. Nach der Einwirkung giefst man in Wasser, destillirt mit Wasserdämpfen, schüttelt das gesammte Destillat mit Aether aus, löst den von diesem befreiten Auszug in Eisessig und behandelt unter Hinzufügung von etwas Wasser mit Zinkstaub in gelinder Wärme, welche letztere Operation etwa 2 Stunden hindurch fortzusetzen ist. Danach wird wiederum mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt, sowie endlich das übergehende Oel, welches sehr bald

(1) JB. f. 1881, 797. — (2) Bennet und Hill, JB. f. 1879, 606 f.

erstarrt, aus Petroleumäther umkrystallisirt. Der erhaltene Körper erwies sich mit dem obigen Tetrachlorpyrrol identisch.

H. Ost (1) constatirte das Vorkommen von *Pyridin* im käuflichen Ammoniak. Um dasselbe darin nachzuweisen, destillirt man die mit Salzsäure nahezu neutralisirte Ammonflüssigkeit, fängt das Destillat in dieser Säure auf, verdampft zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit Platinchlorid. Aus der Mutterlauge des abgeschiedenen Platinsalmiaks krystallisirt das *Platinsalz* des Pyridins in orangerothen glatten verzweigten wasserfreien Prismen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich sind und sich beim Erhitzen mit diesem in die Platinchlorürverbindung zersetzen.

H. Goldschmidt und E. J. Constam (2) veröffentlichten eine Untersuchung über *Pyridinbasen* des *Steinkohlentheers*. Diese stellten Sie aus einer Schwefelsäure dar, welche zur Reinigung des Theers gedient hatte und mit Basen fast gesättigt war. Dieselbe wurde zunächst durch Einleiten von Wasserdampf von beigemengten Kohlenwasserstoffen befreit, danach mit Natron übersättigt und wiederum mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welchem Salzsäure im Ueberschufs hinzugefügt wurde, schied eine grofse Menge theeriger, aber nicht durch Filtration zu entfernender Massen aus, weshalb dasselbe von Neuem alkalisch gemacht und im Dampfstrom destillirt wurde. Hiernach fielen aus der in der Vorlage angesammelten Flüssigkeit nach Hinzufügung von Salzsäure nur wenig Verunreinigungen aus, wovon abfiltrirt werden konnte. Die klare Lösung gab nunmehr durch Hinzufügen von festem Kali ein Gemenge von Basen (1 kg aus 10 Litern Rohproduct), das von 92 bis 200° siedete. Von diesen bestand die unter 100° siedende Fraction wesentlich aus *Pyridin*, von welchem constatirt wurde, dafs es als eine *Molekülverbindung* mit *Wasser* $C_5H_5N . 3 H_2O$ zunächst vorhanden war, welche letztere bei 92 bis 93° ohne

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 271. — (2) Ber. 1883, 2976.

Zersetzung siedete (1) und im Uebrigen eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0219 vorstellte. Mit Aetzkali liefs sich daraus wasserfreies Pyridin gewinnen; die wasserhaltige Base halten Sie für identisch mit dem *Cespitin* (2). — Die Fraction 114 bis 117° erwies sich als (wasserfreies) Pyridin, die von 130 bis 140° siedende als *α-Picolin* (3) (durch Ueberführung in Picolinsäure (4) mittelst Permanganat), wahrscheinlich neben *Lutidin*, da aufser der Picolinsäure im Oxydationsproduct noch *Isonicotinsäure* [*γ-Pyridincarbonsäure* (5)] sich vorfand. — Auch durch Umwandlung in die Chloroplatinate liefs sich im obigen Basengemisch α-Picolin nachweisen, da das betreffende Platinsalz mit dem des α-Picolins krystallographisch identisch sich erwies (Untersuchung von S. Wleügel).

Oechsner de Coninck (6) macht darauf aufmerksam, dafs die Rapidität, mit welcher sich die *Pyridinbasen* mit *Jodmethyl* vereinigen, als *Vorlesungsexperiment* dienen könne. Wenn man zu 4 g *β-Collidin* (7) 4,8 g Jodmethyl (zur Bildung von $C_8H_{11}N . CH_3J$) hinzufügt, so bemerkt man nach 24 Secunden eine beträchtliche Erhitzung, nach einer Minute eine kleine Explosion unter Verdickung der Masse, nach zwei Minuten bereits Krystalle, nach drei Minuten endlich eine homogene krystallinische Masse. Mit *Jodäthyl* ist die Reaction ähnlich, aber viel weniger energisch, so dafs man für die *Pyridinbasen verschiedenen Ursprungs* Unterschiede dabei verfolgen kann. Am rascheseten reagiren mit Jodäthyl die Pyridinbasen aus Cinchonin und Brucin, langsamer diejenigen aus Steinkohlentheer, am langsamsten die aus Knochenöl (Oleum Dippeli); auch beobachtete Er, dafs *Picolin* langsamer als Pyridin das Jodäthylat giebt, wohingegen *Collidin* die Verbindung am raschesten entstehen läfst und *β-Lutidin* (8) etwa so rasch als Pyridin. —

(1) Ueber Molekülverbindungen vgl. Fittica, diesen JB. : Bromphenole. — (2) JB. f. 1860, 359; f. 1868, 402. — (3) JB. f. 1879, 657; f. 1881, 909. — (4) JB. f. 1879, 658. — (5) JB. f. 1879, 811; f. 1881, 761. — (6) Bull. soc. chim. [2] 40, 276. — (7) JB. f. 1880, 523 f. (isomeres Collidin). — (8) JB. f. 1864, 436 (Williams); f. 1880, 528 (Oechsner de Coninck); f. 1881, 480.

Chinolin aus Cinchonin wie das synthetische (1) verhalten sich gegen Jodmethyl, was die Schnelligkeit der Vereinigung betrifft, völlig gleich.

A. Hantzsch (2) bewirkte die Synthese von *Pyridinderivaten* mit Hülfe von *Acetessigäther*. Erwärmt man 52 g (2 Mol.) des letzteren in einem Becherglase mit 13,5 g (1 Mol.) Aldehydammoniak, so entsteht zunächst eine klare Flüssigkeit, die sich bald trübt, und fügt man nach Beendigung der Reaction (5 Minuten) der noch warmen Flüssigkeit ein gleiches Volum verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht eine feste weiße Masse von *Hydrocollidindicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_8H_{11}N(COOC_2H_5)_2$. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt derselbe harte Tafeln vor, die bei 131° schmelzen und bei 315° sieden. Mit Brom entsteht daraus *Dibromhydrocollidindicarbonsäure-Diäthyläther-Dibromür*, $C_8H_9Br_2N(COOC_2H_5)_2 . Br_2$, ein Körper, welcher durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in *Dibromcollidindicarbonsäure-Diäthyläther-Dibromür*, $C_8H_7Br_2N(COOC_2H_5)_2 . Br_2$, übergeht. Chlor reagirt auf den Aether unter Bildung von *Pentachlorcollidindicarbonsäure-Diäthyläther-Dichlorür*, $C_8H_4Cl_5N(COOC_2H_5)_2 . Cl_2$; oxydirt man ihn mittelst Aethylnitrit auf die Weise, daſs man mit einem gleichen Volum Alkohol mischt und salpetrige Säure einleitet, bis Chlorwasserstoffsäure in der Mischung keine Trübung mehr hervorruft, so bildet sich der bereits erwähnte (3) *Collidindicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)_2$, über dessen Eigenschaften (Siedepunkt 308 bis 310°) noch hinzuzufügen wäre, daſs er das spec. Gewicht 1,087 bei 15° besitzt und die Eigenschaften einer schwachen Base zeigt; das *Trijodid* hat die Formel $C_{14}H_{19}O_4N . HJ . J_2$. Die aus dem Aether durch Verseifung mit alkoholischem Kali gewonnene *Collidindicarbonsäure*, $C_5(CH_3)_3N(COOH)_2$, wird zweckmäſsig aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff rein erhalten; sie krystallisirt aus heiſsem Wasser in Nadeln, die in höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen.

(1) JB. f. 1881, 910. — (2) Gazz. chim. ital. 12, 105; vgl. JB. f. 1881, 586 f. — (3) JB f. 1881, 587.

Destillirt man ihr Kaliumsalz mit Kalk, so bildet sich ein von Ihm als *β-Collidin* (1) bezeichnetes neues Collidin, das bei 171 bis 172° siedet, bei 15° das spec. Gewicht 0,917 besitzt und sich von dem gewöhnlichen α-Collidin namentlich durch die (nicht näher angegebenen) Eigenschaften seiner Salze unterscheiden soll. — Erwärmt man Hydrocollidindicarbonsäure-Diäthyläther mit 25 procentiger Chlorwasserstoffsäure auf 100°, so erhält man *Hydrocollidinmonocarbonsäure-Aethyläther*, $C_8H_{12}N-COOC_2H_5$, eine farblose, angenehm riechende, schwach basisch reagirende Flüssigkeit und zwar neben (wie es scheint) Oxyaldin sowie einer nicht näher untersuchten stickstofffreien Substanz $C_{14}H_{22}O_4$, die zwischen 257 und 260° siedete. Durch salpetrige Säure geht dieser Monoäther in *Collidinmonocarbonsäure-Aethyläther* über. — Durch höheres Erhitzen (auf 120 bis 130°) des Hydrocollidindicarbonsäureäthers mit verdünnter Salzsäure bildet sich *Hydrocollidin* $C_8H_{13}N$? (2), ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, zwischen 175 und 180° siedendes Liquidum, das in Wasser wenig löslich ist, und *Tetrahydrodicollidin* $C_{16}H_{26}N_2$ (Siedepunkt 255 bis 260°) neben einem Körper $C_8H_{12}O$, wahrscheinlich einem *Keton*. — Die oben beschriebene Collidindicarbonsäure liefert in Form des Kaliumsalzes durch Oxydation mit Permanganat je nach der Menge des letzteren: *Lutidintricarbonsäure*, $C_5N[(CH_3)_2, (COOH)_3]$, *Picolintetracarbonsäure*, $C_5N[CH_3, (COOH)_4]$ und *Pyridinpentacarbonsäure*, $C_5N(COOH)_5$. Zur Bereitung der ersteren dieser drei Säuren verwendet man 31,6 g Permanganat auf 28,5 g Kaliumcollidindicarbonat sowie etwas mehr als 1 Liter Wasser. Die so erhaltene Lutidintricarbonsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, läßt dieses bei 120° entweichen, schmilzt bei 200° und verliert bei 212° Kohlensäure. Mit Kalk destillirt giebt sie Lutidin. Picolintetracarbonsäure bereitet man mittelst der doppelten, oben angegebenen Menge

(1) Vgl. dagegen diesen JB.: Oechsner de Coninck S. 666 und JB. f. 1880, 528 f. (isomeres Collidin). — (2) Im Original steht die Formel des Collidins $C_8H_{11}N$; der Siedepunkt von diesem (176°) stimmt auch fast mit dem des neuen Derivats überein. *(F.)*

Permanganat; sie krystallisirt ebenfalls mit 2 Mol. Wasser, ist in Wasser leicht, weniger in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 199° unter Zersetzung und liefert mit Kalk destillirt Picolin. Pyridinpentacarbonsäure endlich erhält man aus 12 g Kaliumsalz der Collidindicarbonsäure und 38 g Permanganat; auch diese besitzt 2 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° verliert, zersetzt sich bei 200 bis 220° ohne zu schmelzen und ist in Wasser leicht, in Aether fast nicht löslich. — In den im Original gegebenen theoretischen Discussionen wird dann noch der übliche Pyridinring benutzt, um dem β-Collidin eine sogenannte symmetrische Stellung zu geben.

Oechsner de Coninck (1) zeigte durch eingehende Untersuchungen, dafs sämmtliche *Pyridinbasen*, namentlich zum Unterschiede von den *Chinolinen*, die sogenannte Anderson-sche (2) Reaction (Zersetzung der Platinsalze durch kochendes Wasser) geben, wenn auch mit verschieden grofser Leichtigkeit: Chinolin, sowohl aus Cinchonin als Brucin, gab sie nicht, ebensowenig *Lepidin* und *Dispolin* (3), sowie das synthetische Chinolin (4). Dagegen ist das Platinsalz von *Tetrahydrochinolin* (5) wie das der Pyridinbasen unbeständig.

A. Ladenburg (6) bewirkte die Synthese eines isomeren Aethylpyridins (7) *(Lutidins)*, das Er mit *γ-Aethylpyridin* bezeichnete, auf folgende Art. Man erhitzt zu dem Ende das Additionsproduct von Pyridin und Aethyljodid: *Aethylpyridiniumjodid*, $C_5H_5N . C_2H_5J$, zu Antheilen von 8 bis 10 g in schwer schmelzbaren Glasröhren etwa eine Stunde hindurch auf 290°. Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein Gas (Aethan) und läfst sich sodann aus der mit Kohle stark durchsetzten Rohmasse nach dem Versetzen mit Wasser sowie wenig Salzsäure ein Kohlenwasserstoffgemenge abdestilliren, das im Wesentlichen aus *Aethylbenzol* neben etwas *Benzol* besteht. Wird

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 271; siehe auch Bull. soc. chim. [2] 40, 465. — (2) JB. f. 1855, 553. — (3) JB. f. 1867, 511. — (4) JB. f. 1881, 910. — (5) JB. f. 1880, 948; f. 1881, 919. — (6) Ber. 1883, 1410, 2059. — (7) Aethylpyridin, siehe JB. f. 1879, 804 und 799.

danach der Kolbeninhalt mit überschüssigem Kali versetzt und von Neuem destillirt, so erscheint das γ-Aethylpyridin, zum Theil in Wasser gelöst, in der Vorlage. Aus der Lösung fällt man es durch Kali, trocknet über diesem und rectificirt, wonach es sich in dem zwischen 152 und 155° siedendem Antheile des Destillats befindet, während vorher (zwischen 115 und 120°) regenerirtes Pyridin sich abgesondert hat. Aufserdem läfst sich noch eine, zunächst nicht näher untersuchte Fraction vom Siedepunkte 165 bis 170° gewinnen. Das *γ-Aethylpyridin* von dem oben angegebenen Siedepunkte (152°) ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die nach Pyridin riecht und das spec. Gewicht 0,9553 bei 0° besitzt. Nach der Dampfdichtebestimmung besitzt es die Molekularformel C_7H_9N; das *Platinsalz*, $(C_7H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in kleinen, sechs- oder achtseitigen (wahrscheinlich rhombischen) Tafeln von orangegelber Farbe; das *Goldsalz*, $C_7H_9N . HCl . AuCl_3$, zeigt anscheinend rechtwinkelige Tafeln oder kleine Octaëder vom Schmelzpunkt gegen 120°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht dieses Aethylpyridin in eine Säure über, welche die gleichen Eigenschaften wie *γ-Pyridincarbonsäure* (1) [Isonicotinsäure (2)] besitzt. — Die Bildung des oben erwähnten Aethylbenzols aus Aethylpyridiniumjodid hält Ladenburg für besonders wichtig, die gebräuchliche Formel des Pyridins resp. die (weniger gebräuchliche) prismatische des Benzols zu vertheidigen. Natürlich wird dann in diesem Falle davon abstrahirt, dafs bei der hohen Reactionstemperatur (290°) Umlagerungen der molekularen Gruppen in den Verbindungen mit Sicherheit zu erwarten sind *(F.)*.

Oechsner de Coninck (3) gelang es mit Hülfe der Anderson'schen Beobachtung (4), wonach die Schnelligkeit der Zersetzungen von Platinverbindungen der Pyridinbasen durch Wasser nicht die gleiche ist, das Vorkommen von zwei *isomeren Lutidinen* im rohen, aus Brucin stammenden *Chinolin* zu erweisen. Zu dem Ende wurden die zwischen 150 und 170°

(1) JB. f. 1879, 811. — (2) JB. f. 1880, 824. — (3) Compt. rend. 96, 437. — (4) In der JB. f. 1855, 553 angeführten Abhandlung.

destillirenden Antheile desselben zunächst mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs versetzt, danach mit Aether geschüttelt (zur Entfernung der Unreinigkeiten), die salzs. Lösung mit Platinchlorid gefällt und endlich das ausfallende Platinsalz mit Wasser aufgenommen sowie $1^1/_2$ Stunden hindurch gekocht. Filtrirt man jetzt heifs ab, so fällt aus dem Filtrat sogleich ein Salz der zersetzten (modificirten) *Platinverbindung* des *isomeren* β-Lutidins (1) $(C_7H_9N)_2.PtCl_4$ (Schmelzpunkt 204 bis 205°) (2) aus, während das hiervon Abfiltrirte eine geringe Menge von dieser (gelben) neben einer gröfseren eines normalen (rothen) Chloroplatinats des normalen Lutidins : $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ absetzt. Aus der von diesem Gemisch ablaufenden Mutterlauge ist letzteres Salz rein zu erhalten; es schmilzt bei 179 bis 180°.

R. Schiff und J. Puliti (3) erhielten durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von *Benzaldehyd* (1 Mol.) mit *Acetessigäther* (2 Mol.) nach Hinzufügen eines diesem gleichen Volumens alkoholischen Ammoniaks *Hydrophenyldicarbolutidinsäure-Aethyläther*, $C_5NH[(CH_3)_2,(COOC_2H_5)_2,C_6H_5,H]$. Aus der Reactionsmasse scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisiren den neuen Körper vorstellen. Derselbe schmilzt bei 156 bis 157°; er entsteht nach der Gleichung : $2\,C_6H_{10}O_3 + C_6H_5{-}COH + NH_3 = C_{19}H_{23}NO_4 + 3\,H_2O$. — Bringt man statt des Benzaldehyds *Furfurol* in der gleichen Art mit Acetessigäther zusammen, so erhält man *Hydrofurfuryldicarbolutidinsäure-Aethyläther* $C_{17}H_{21}NO_5$ vom Schmelzpunkt 164°. Behandelt man die beiden neuen Aether in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure, so erhält man *Phenyl-* resp. *Furfuryldicarbolutidinsäure-Aethyläther*, von denen der erstere bei 66 bis 67° schmilzt.

A. Hoogewerff und W. A. van Dorp (4) haben Ihre (5) Untersuchungen über das *Lepidin* und dessen *Derivate* in einer

(1) JB. f. 1864, 436 (Williams); JB. f. 1880, 528 (Oechsner de Coninck); siehe auch JB. f. 1881, 430. — (2) Im JB. f. 1880, 524 wäre daher statt $(C_7H_9N)_2PtCl_6$ zu schreiben $(C_7H_9N)_2.PtCl_4$ *(F.)*. — (3) Ber. 1883, 1607. — (4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 1 bis 27. — (5) JB. f. 1880, 950; f. 1881, 754.

gröſseren Arbeit zusammengefaſst. Nachzutragen ist, daſs Sie den Siedepunkt des Lepidins nunmehr auf 261 bis 263° feststellten und daſs Sie einige noch nicht erwähnte Salze von diesem sowie seinen Oxydationsproducten untersuchten. *Saures weins. Lepidin*, $C_{10}H_9N . C_4H_6O_6 . H_2O$, fällt aus den alkoholischen Lösungen beider Körper nach dem Mischen aus; *Lepidin-Silbernitrat*, $(C_{10}H_9N)_2 . AgNO_3$, bereitet man durch Mischen einer schwachen und warmen Lösung von Silbernitrat mit Lepidin, das in kochendem Wasser vertheilt ist; es zeigt weiſse Nadeln, die auf dem Wasserbade schmelzen. — *Cinchomerons. Kupfer*, $C_5H_3N(COO)_2Cu . 3^1/_2 H_2O$, wird dargestellt durch Hinzufügen von essigs. Kupfer zu einer warmen wässerigen, mit wenig Essigsäure angesäuerten Lösung von Cinchomeronsäure (1 : 1000); es bildet kleine blaue Krystalle, die bei 100 bis 103° 3 Mol. Wasser verlieren.

H. Weidel und M. Russo (1) erhielten aus dem sogenannten *Dipyridin* (2) (γ-Dipyridyl, siehe unten) eine mit *Nicotin isomere* Base, die Sie mit dem Namen Isonicotin bezeichneten. Zur Gewinnung des Dipyridins verfuhren Sie zwar im Allgemeinen nach den Angaben Anderson's (2), jedoch mit wesentlichen, im Folgenden beschriebenen Modificationen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute empfiehlt es sich nämlich, die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin bei Luftabschluſs und bei einer zwischen 75 und 80° liegenden Temperatur zu vollziehen, derart, daſs man in das letztere (200 g) im vollkommen wasserfreien Zustande innerhalb des erwärmten Kolbens durch ein verschlieſsbares Rohr das Natrium (zunächst 5 g) in kleinen Stücken einträgt. Nach 10 Stunden wird eine neue Portion Natrium auf gleiche Art der nunmehr fast schwarz gefärbten Masse hinzugefügt u. s. f., bis etwa (innerhalb drei Tagen) 35 g derselben verbraucht sind und eine zähe dicke Masse sich gebildet hat. Um dieselbe, welche nach dem Erkalten häufig spröde ist, von dem unangegriffenen eingeschlossenen Natrium

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 1149. — (2) JB. f. 1869, 704.

zu befreien, wird der Kolben zerschlagen, unter eine Glocke gebracht und feuchte Luft darüber gesaugt etwa während 10 bis 12 Stunden, wobei das sich verflüchtigende, unangegriffene Pyridin gesammelt werden kann. Danach lassen sich die Glasscherben von der Substanz ablösen; man bringt sie von Neuem in einen Kolben, vollendet die Einwirkung der Luft bei 100 bis 110° (innerhalb einiger Stunden) und trägt die nunmehr dicklich und hellbraun gewordene Masse in Wasser ein, was jetzt ohne Gefahr geschehen kann. Das sie abscheidende schwere gelbbraune Oel wird nebst der obenstehenden gelben Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des letzteren hinterbleibt sodann ein lichtgelb gefärbter Syrup, dessen von 260 bis 320° übergehende Fraction hauptsächlich das Dipyridin birgt; löst man diese in mäſsig verdünnter Salzsäure und bringt eine concentrirte heiſse Lösung der doppelten Gewichtsmenge Quecksilberchlorid hinzu, so fällt beim Erkalten eine *Quecksilberverbindung* der Base aus, die sich zwar durch Wasser zerlegt, aber aus verdünnter Salzsäure wiederholt umkrystallisirt werden kann. Sie ist in heiſser salzs. Lösung durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen; das fast farblose Filtrat giebt sodann beim Verdampfen eine nahezu weiſse, leicht lösliche Salzmasse, die nach dem Versetzen ihrer Lösung mit concentrirter Kalilauge die neue Verbindung in feinen biegsamen Nadeln abscheidet. Zur Reinigung sind diese nach dem Abpressen im Wasserstoffstrom zu destilliren, wodurch man ein völlig farbloses, zu weiſsen Nadeln erstarrendes Destillat erhält, danach letztere aus Ligroïn umzukrystallisiren, und endlich wieder mittelst Wasserstoff zu destilliren. Die so erhaltene Base ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Aether weniger, in heiſsem Wasser ziemlich löslich, schmilzt bei 114° und siedet bei 304,8° (corrigirt). Obschon Anderson (l. c.) für Sein Dipyridin die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ aufgestellt hatte, erklären Sie Ihren Körper, dem nach Dampfdichte und Analyse die Formel $C_{10}H_8N_2$ zukommt, dennoch mit jenem identisch, da Eigenschaften und Verhalten beider übereinstimmen. Indessen ist letz-

terer isomer mit dem *Dipyridyl* (1) von Skraup und Vortmann, weshalb Sie Ihr Product mit *γ-Dipyridyl* bezeichneten. Dasselbe erscheint aus Wasser als *Hydrat* $C_{10}H_8N_2 . 2 H_2O$ und zwar in diesem Falle vom Schmelzpunkt 73°; die wasserfreie Substanz zieht an der Luft begierig Wasser an. Sie ist wahrscheinlich ein tertiäres Diamin. *Salzs. η-Dipyridyl,* bei 100° getrocknet = $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl$, scheidet sich aus Wasser wegen seiner grofsen Löslichkeit nicht ab, sondern läfst sich nur aus concentrirter salzs. Lösung in grofsen farblosen durchsichtigen Säulen erhalten. Diese sind nach Brezina monoklin. a : b : c = 1,0641 : 1 : 0,5954; η = 112°33,8′; Formen (100), (010), (001), (110), (111); Spaltbarkeit ausgezeichnet nach (001). Gemessene Winkel : (100) : (110) = 44°34′, (100) : (001) = 67°35′, (110) : (111) = 42°12′, (111) : (001) = 31°47′; Bisectrix ist die Symmetrieebene, die Axenebene steht dazu senkrecht; $\rho < r$. Dieses Salz bildet mit vielen Metallchloriden Doppelsalze, von denen die Quecksilberverbindung bereits oben erwähnt ist. Dieselbe, *salzs. γ-Dipyridyl-Quecksilberchlorid* $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl . HgCl_2$, läfst sich besonders gut auf die Weise erhalten, dafs man die rohe Fällung aus dem salzs. γ-Dipyridyl mit Quecksilberchlorid in mäfsig concentrirter Salzsäure auflöst und danach die Lösung an der Luft verdunsten läfst. Sie bildet sodann farblose glänzende grofse Tafeln oder Blätter, welche nach Brezina monoklin sind. a : b : c = 0,6730 : 1 : 0,3410; η = 91°3,1′; Formen : (010), (001), (101), ($\bar{2}$01), (110), (131), ($\bar{4}$92); Spaltbarkeit ausgezeichnet nach (001). Gemessene Winkel : (010) : (110) = 56°4′, (010) : (131) = 47°47′, (010) : ($\bar{4}$92) = 42°35′, (001) : (101) = 26°40′, (001) : ($\bar{2}$01) = 45°54′, (110) : (001) = 89°7′, (110) : ($\bar{2}$01) = 54°11′. Die Axenebene ist die Symmetrieebene. *Salzs. γ-Dipyridyl-Platinchlorid* $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl . PtCl_4$ läfst sich nur in Form eines fast unlöslichen, lichtgelben krystallinischen Niederschlags erhalten. *Salpeters. γ-Dipyridyl* $C_{10}H_8N_2 . 2 HNO_3$ scheidet sich aus Wasser bei langsamem Verdunsten in wasserhellen, nach Brezina rhombischen Prismen ab. a : b : c = 0,8411 : 1 :

(1) JB. f. 1882, 530.

0,3975; Formen (010), (110), (133); gemessene Winkel : (010) : (110) = 49°36′, (010) : (133) = 68°34′; optische Axenebene ist (010), Bisectrix die Axe c. *Schwefels. γ-Dipyridyl* $C_{10}H_8N_2 . H_2SO_4 . 2 H_2O$ krystallisirt sehr schwierig aus der mit einem geringen Ueberschufs an Schwefelsäure versetzten, concentrirten wässerigen Lösung. Man kann es zur Befreiung von der Säure mit Alkohol waschen, sowie mit diesem nach erneuertem Auflösen in Wasser fällen. — Bringt man das mit Methylalkohol befeuchtete Dipyridyl mit einem Ueberschufs von farblosem *Jodmethyl* zusammen, so erfolgt fast momentan die Bildung der Molekülverbindung $C_{10}H_8N_2 . 2 CH_3J$, die sich in hyacinthrothen Krystallen abscheidet. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man gelinde, verdampft danach zur Trockne, löst in Wasser und verdunstet über Schwefelsäure. Auf die Weise erhält man den Körper in gelbrothen, stark glänzenden grofsen, nach Brezina monoklinen Formen. a : b : c = 1,7090 : 1 : x; η = 95°37,8′; Flächen (001), (110); gemessene Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 119°5′, (110) : (001) = 92°51′. — Wird γ-Dipyridyl auf die Weise oxydirt, dafs man 10 g desselben in 1 Liter Wasser unter Hinzufügung von etwas Schwefelsäure (zur Bildung des Sulfats) auflöst, fast bis zum Sieden erhitzt und sodann eine Auflösung von 40 Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser einträgt, so erhält man unter anfangs langsamer, später rascherer Oxydation *Isonicotinsäure* (1). Letztere entzieht man dem Filtrat vom Reactionsproduct auf die Art, dafs man demselben noch Schwefelsäure bis zur Ueberführung des Kaliums in Disulfat hinzufügt, zur Trockne verdampft und mit 96 procentigem Alkohol in der Siedehitze behandelt. Den Rückstand vom alkoholischen Auszug führt man durch Kupferacetat ins Kupfersalz über, behandelt dieses mit Schwefelwasserstoff und danach die freie trockne Säure mit kaltem Alkohol, wodurch etwas bei der Reaction unangegriffenes γ-Dipyridyl entfernt wird. Endlich wird die wässerige Lösung mit Thierkohle gekocht und sodann verdampft.

(1) JB. f. 1881, 761; siehe auch γ-Pyridincarbonsäure, JB. f. 1879, 811.

Die Reaction, wonach die Isonicotinsäure (= *γ-Pyridincarbonsäure*) sich bildet, läſst sich nach folgender Gleichung interpretiren : $2\,C_{10}H_8N_2 + 23\,O = 2\,C_5H_4N\text{-}COOH + 8\,CO_2 + 3\,H_2O + N_2$. — Um ein glattes Reductionsproduct aus γ-Dipyridyl zu gewinnen, wurden verschiedene Reductionsmittel (Jodwasserstoff und Phosphor, ohne Wirkung; Natriumamalgam) versucht, indeſs gelang es nur, durch Zinn und Salzsäure ein solches, und zwar *Isonicotin* $C_{10}H_{14}N_2$, darzustellen. Dieses erhält man der Gleichung : $C_{10}H_8N_2 + 3\,Sn + 6\,HCl = C_{10}H_{14}N_2 + 3\,SnCl_2$ zufolge, wenn man in eine Lösung von 25 g γ-Dipyridyl in 500 g concentrirter Salzsäure 45 g Zinn einträgt und das Ganze auf 40 bis 50° erwärmt; gegen Ende der Reaction muſs zur Auflösung des Zinns bis zum Sieden erhitzt, sodann die Salzsäure verdampft, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, von Neuem verdampft, in wenig Wasser die rückständige Salzmasse gelöst und mit Kalilauge der neue Körper abgeschieden werden. Die ätherischen Auszüge der Rohmasse liefern zunächst ein gelbliches dickliches Oel, das nach einiger Zeit über Schwefelsäure im Vacuum erstarrt. Man reinigt die nunmehr weiſsen Krystalle nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum bei 150° durch Destillation innerhalb eines Wasserstoffstroms. Die reine Verbindung zeigt weiſse, an der Luft leicht gelb werdende, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 78°, die in gelinder Wärme einen schwachen Geruch nach Opium geben, sehr hygroskopisch sind und oberhalb 260° unter Zersetzung sieden. — *Salpeters. Isonicotin* $C_{10}H_{14}N_2 . 2\,HNO_3$ bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, anscheinend prismatische Nadeln; das *Platinsalz* $C_{10}H_{14}N_2 . 2\,HCl . PtCl_4$ glänzende hellorangefarbene Blätter, die im lufttrockenen Zustande wahrscheinlich 1 Mol. Wasser einschlieſsen. *Salzs. Isonicotin-Quecksilberchlorid* $2\,C_{10}H_{14}N_2 . 4\,HCl . 3\,HgCl_2$ zeigt farblose breite, in heiſsem Wasser ziemlich leicht und unzersetzt lösliche Blätter, die nach Brezina monoklin sind. a : b : c = 5,1341 : 1 : 2,1155; η = 97°40,3′. Formen : (100), (010), ($\bar{1}$01), (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{5}$11). Gemessene Winkel : (100) : (111) = 76°46′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11) = 83°12′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{5}$11) = 50°27′, (010) : ($\bar{1}$11) = 26°11′. Die optische Axenebene steht senkrecht zur

Symmetrieebene. Analog dem Nicotin sowie dem γ-Dipyridyl vereinigt sich auch das *Isonicotin mit Jodmethyl* zu der entsprechenden Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 . 2CH_3J$, die sich im Wasserbade bildet, aus Methylalkohol zu reinigen ist und prismatische (monokline ?) Krystalle zeigt. Mit Silberoxyd giebt sie eine, aber nicht näher untersuchte Ammoniumbase. — Auch das Isonicotin wird durch Kaliumpermanganat dem γ-Dipyridyl analog in *Isonicotinsäure* verwandelt. — Die von v. Brücke angestellten physiologischen Versuche ergaben, dafs das Isonicotin zwar als solches ätzend wirkt, aber seinen Salzen eine giftig wirkende Eigenschaft kaum zugeschrieben werden kann, namentlich keine narcotische, dem Nicotin vergleichbare. — Dieselben theilten ferner am Schlusse Ihrer Abhandlung mit, dafs bei der oben beschriebenen Abscheidung des γ-Dipyridyls aus seiner Quecksilberverbindung resp. der salzs. Verbindung durch Kali ein Oel sich neben den Krystallen vorfand, das sich als unreines Isonicotin erwies. Die letzten Mutterlaugen des γ-Dipyridyl-Quecksilberchlorids ferner hinterlassen beim Eindampfen einen dunkelgefärbten Syrup, ebenfalls eine Quecksilberverbindung, deren wässerige, von einem Harz abfiltrirte Lösung das salzs. Salz einer neuen Base : eigentliches *Dipyridin* $C_{10}H_{10}N_2$ enthält. Um dieses abzuscheiden, wird letzteres Salz, das im rohen Zustande eine syrupartige braune Masse bildet, mit Kali versetzt, das ausfallende Oel in Aether gelöst, letzterer abdestillirt, die hinterbleibende dickliche Masse mit Wasserdampf destillirt (wodurch ein mit diesem flüchtiger, nicht basischer Antheil entfernt wird) und aus dem Kolbenrückstand von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Die hierin gelöste Substanz bildet ein Oel, das nach dem Trocknen bei 100° sowie Destillation im Wasserstoffstrom als farblose Flüssigkeit sich darstellt der angegebenen Formel. Dieselbe siedet unter 735 mmB. nicht ganz unzersetzt zwischen 286 und 290°, ist im Uebrigen geruchlos, von brennendem Geschmack und stark lichtbrechend. In Wasser und anderen Mitteln löst sie sich leicht, ebenfalls in Säuren, ohne indefs damit gut krystallisirende Salze zu bilden. Es gelang übrigens, das *Platinsalz* $C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ im reinen

Zustande, als eigelben undeutlich krystallinischen, in Wasser und Salzsäure unlöslichen Niederschlag zu erhalten.

Aromatische Amine.

A. Bernthsen (1) hat in Gemeinschaft mit F. Bender die Bildung von *Nitrilbasen* aus *organischen Säuren* und *Aminen* untersucht. *Nitrilotriphenylmethan* (2), $C_{19}H_{13}N$, entsteht auch direct aus *Benzoësäure* und *Diphenylamin* (je 1 Mol.) beim Erhitzen mit Chlorzink auf höhere Temperatur. Auch *Ameisensäure* und Diphenylamin, sowie *Formyldiphenylamin*, $HCON(C_6H_5)_2$, letzteres für sich allein angewandt, liefern beim Erhitzen mit Chlorzink eine *Base* von sehr brennendem Geschmacke, deren *salzs. Salz* leicht löslich ist nnd ein gelbgrünes *Platindoppelsalz* liefert. Die Base wird aus ihren Salzlösungen durch Ammoniak als weifses, krystallinisches Pulver gefällt. Ihre Zusammensetzung scheint der Formel $C_{13}H_9N$ zu entsprechen. Die von O. Fischer und E. Besthorn (3) durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von *Essigsäure* und Diphenylamin erhaltene *Base* $C_{14}H_{11}N$ hält Bernthsen für identisch mit der von Ihm (4) früher aus *Aethenylisodiphenylamidin* resp. gelegentlich von dessen Darstellung in geringer Menge erhaltenen Base. — *Tertiäre Basen* verhalten sich gegen Säuren und Chlorzink anders wie das Diphenylamin. — Zufolge einer weiteren Mittheilung Derselben (5) ist obige *Base* $C_{19}H_{13}N$ *Phenylacridin*, die Base $C_{14}H_{11}N$ *Methylacridin* und die Base $C_{13}H_9N$ *Acridin*. Letztere Formel des Acridins halten Sie, wie auch C. Riedel (6), für richtiger als die von Caro und Gräbe (7)

(1) Ber. 1883, 767. — (2) JB. f. 1882, 552. — (3) Dieser JB.: Azoverbindungen. — (4) JB. f. 1878, 746 f.; vgl. die JB. f. 1882, 551 (4) citirte Abhandlung. — (5) Ber. 1883, 1802. — (6) Ber. 1883, 1611. — (7) Resp. $C_{24}H_{18}N_2$; vgl. JB. f. 1870, 775; f. 1880, 545.

aufgestellte $C_{12}H_9N$. Die Constitution des Acridins drücken Bernthsen und Bender durch $C_6H_4=[-\underline{CH-, -N}-]=C_6H_4$ aus. Die directe Bindung des Kohlenstoffs an den Stickstoff in der Mittelgruppe des Acridins folgern Sie aus des letzteren Bildung aus Formyldiphenylamin, welches jene Bindung schon enthält, durch Austritt von Wasser. Das von Caro und Gräbe (1) durch Oxydation des Acridins mit übermangans. Kalium und Eisessig erhaltene Keton würde demnach etwa die Formel $C_6H_4=[-CO-, -NH-]=C_6H_4$ oder $C_6H_4=[-\underline{C(OH)-, -N}-]=C_6H_4$ besitzen. — Das Methylacridin ist dem Acridin in jeder Beziehung ähnlich, auch die beiderseitigen Salze ähneln einander; das erstere liefert wie das Acridin eine krystallisirbare, nicht mehr basische *Hydroverbindung*, die bei der Oxydation wieder in die ursprüngliche Base übergeht. Das Methylacridin giebt bei der Oxydation mit übermangans. Kalium, die sehr langsam verläuft, *Chinolintricarbonsäure*, $C_9H_4N(COOH)_3$. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich; aus der Lösung ihres Ammoniumsalzes wird sie nicht durch Chlorcalcium oder essigs. Kupfer, aber durch Chlorbaryum, salpeters. Blei oder salpeters. Silber in Form fast weifser Salze gefällt. Bei der trocknen Destillation des Baryumsalzes mit Kalk resultirte in geringer Menge ein stark nach *Chinolin-* resp. *Pyridinbasen* riechendes öliges Destillat, welches auch etwas *Pyrrol* zu enthalten schien. — Dafs das *Nitrilotriphenylmethan* oder *Phenylacridin*, $C_{19}H_{13}N$, obwohl es als Triphenylmethanderivat aufzufassen ist, nicht durch Ammoniakabspaltung aus Diamidotriphenylmethan oder dessen Carbinol jetzt erhalten werden konnte, ist nach Bernthsen und Bender leicht zu verstehen, seitdem man weifs, dafs die Base $C_{19}H_{13}N$ ein Abkömmling des als o-Derivat aufzufassenden Acridins ist, während nach jener Methode ein p-Derivat zu erwarten ist. Aus dem Reactionsproduct von *Benzotrichlorid* auf *Diphenylamin* konnte Phenylacridin in geringer Menge isolirt werden. Das Phenylacridin krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol,

(1) JB. f. 1880, 547.

während Acridin und Methylacridin dieſs nicht thun. Die Eigenschaften der Base $C_{19}H_{13}N$, des Phenylacridins, wurden bereits früher ausführlicher von Bernthsen (1) mitgetheilt. In ganz reinem Zustande schmilzt die Base bei 181° (2); über 360° destillirt sie unzersetzt. Die wässerigen Lösungen der *Salze* zeigen eine der des Fluoresceïns sehr ähnliche Fluorescenz. Das *salpeters. Phenylacridin* krystallisirt in glänzenden, langen, platten, schwer löslichen Nadeln, das *schwefels. Salz* in compacten, rhombischen, in heiſsem Wasser sehr leicht löslichen, gelbrothen Krystallen. In der Lösung des Chlorhydrats erzeugen Platinchlorid, Pikrinsäure, chroms. Kalium, Quecksilberchlorid und Jodkalium gelbe Niederschläge; Jodjodkalium fällt braun. Die Salze dissociiren sich beim Uebergieſsen mit Wasser. Schwache Säuren bilden mit Phenylacridin überhaupt keine Salze; aus der Lösung des Chlorhydrats fällen essig- oder salpetrigsaures Natrium sogar die freie Base. In Alkohol dissociiren die Salze sich nicht, aus alkoholischer Lösung gelang es ein *salpetrigs. Salz* zu gewinnen. Die Base durch Oxydation in eine Chinolintricarbonsäure überzuführen gelang nicht, da sie gegen übermangans. Kalium in neutraler und alkalischer Lösung sehr beständig ist und durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure in der Siedehitze nicht verändert wird, während Kochen mit Chromsäure und Eisessig sie langsam oxydirt, anscheinend bis zu Benzoësäure, Kohlensäure u. s. w. Die frühere (3) Angabe über diese Oxydation ist hiernach zu berichtigen. Bei 260° wirkt rauchende Salzsäure nicht und bei 250° schmelzendes Kali nicht merklich auf das Phenylacridin ein. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, letzteres bei 170°, reagiren nicht auf die Base. Beim Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 70 bis 100° addirt dieselbe Jodmethyl und geht in *Methylphenylacridiniumjodid* über, welches sich aus heiſsem Alkohol in schwarzen, glänzenden Krystallen ausscheidet. Diese geben beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver, lösen sich wenig in kaltem, mehr in

(1) Vgl. JB. f. 1882, 551 f. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 551. — (3) S. 3014 der JB. f. 1882, 551 (4) citirten Abhandlung.

heifsem Wasser, nicht in Aether. Wendet man neben Jodmethyl auch noch Methylalkohol an, so entsteht neben dem Ammoniumjodide auch noch *jodwasserstoffs. Phenylacridin*, welches gelbrothe, von denen des Methylphenylacridiniumjodids verschiedene Krystalle liefert und mit Wasser fast völlig sich dissociirt. Das Methylphenylacridiniumjodid, $C_{19}H_{13}N . CH_3J$, wird durch Hitze glatt in seine Componenten gespalten. Beim Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Silberoxyd oder beim Versetzen derselben mit Natronlauge oder Ammoniak fällt das in Wasser unlösliche *Methylphenylacridiniumhydroxyd*, $C_{19}H_{13}N . CH_3OH$ aus, welches aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 108° schmilzt. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es bald unter Gewichtsverlust und Bildung eines rothbraunen Harzes. Bei stärkerem Erhitzen liefert es neben Harz Phenylacridin. Die Base besitzt stärker basische Eigenschaften als das Phenylacridin, sie löst sich leichter in Säuren, ihre Salze dissociiren sich nicht mit Wasser, Ammoniak zersetzt dieselben zwar zum gröfsten Theile, aber nicht vollständig. Die Ammoniumbase ist in Aether leicht löslich. Das *Chlorid* bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, das *salpeters. Salz* schwer lösliche, gelbe, lange Nadeln. Verdünnte Lösungen der Salze mit Ausnahme des Jodids fluoresciren stark grün. Chroms. Kalium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Jodjodkalium erzeugen ganz ähnliche Niederschläge wie beim Phenylacridin. Das *Platinsalz*, $(C_{19}H_{13}N . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, geht beim Erhitzen auf 60 bis 70° in das *Chloroplatinat* $(C_{19}H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4$ des *Phenylacridins* über. Das Verhalten dieser Ammoniumverbindungen zeigt, dafs man nicht die Abscheidbarkeit von Basen durch Alkalien oder sogar durch Ammoniak, sowie die Löslichkeit derselben in Aether als entscheidende Beweise gegen deren quaternäre Natur ansehen darf. Durch Erhitzen der salzsauren Lösung des Phenylacridinchlorhydrats mit Zinkstaub und Auskochen des letzteren nach völliger Entfärbung der vorher gelben Lösung mit Alkohol resultirt in theoretischer Ausbeute *Hydrophenylacridin*, $C_{19}H_{15}N$, welches in schönen farblosen Nadeln krystallisirt und bei 163 bis 164° schmilzt. Dasselbe besitzt keine basischen Eigenschaften mehr; aus der Aether-

lösung fällt Salzsäuregas nichts aus. Beim kurzen Sieden im Reagensrohre geht es in Phenylacridin über, ebenso wirkt kurzes Kochen mit schwach verdünnter Schwefelsäure. Aus der mit Salzsäure gesättigten Aetherlösung der Hydrobase scheidet sich beim Stehen an der Luft salzs. Phenylacridin aus. Durch salpetrige Säure und durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure scheint diese Umwandlung der Hydrobase vollständig bewerkstelligt zu werden, ebenso ist dies der Fall beim Erwärmen derselben in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Siberoxyd oder Silbernitrat. Beim Erhitzen mit 1 Mol. Jodmethyl auf 130 bis 140° liefert das Hydrophenylacridin ein ebenfalls nicht basisches Product, das *Monomethylhydrophenylacridin*, $C_{19}H_{14}(CH_3)N$, welches aus Alkohol in weißen Nadeln oder Prismen krystallisirt und bei 104° schmilzt. Das durch vierstündiges Erhitzen des Hyrophenylacridins mit Essigsäureanhydrid entstehende *Monoacetylhydrophenylacridin*, $C_{19}H_{14}(C_2H_3O)N$, krystallisirt aus Benzol durch Ueberschichten mit Ligroïn in warzigen harten Krystallen vom Schmelzpunkt 128°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroïn. Die *Constitution* des Hydrophenylacridins kann durch die Formel C_6H_4=[–CH(C_6H_5)–, –NH–]=C_6H_4 ausgedrückt werden. Behandelt man das Methylhydrophenylacridin in alkoholischer Lösung mit salpetrigs. Natrium und Salzsäure, verdampft die gelbe, grün fluorescirende Flüssigkeit, nimmt mit Wasser auf und fällt mit Alkali, so erhält man das oben beschriebene *Methylphenylacridiniumoxydhydrat*. Das Chlorhydrat des letzteren giebt bei der Reduction mit Zink und Salzsäure *Methylhydrophenylacridin*. — Dieselben stellten ferner noch einige Versuche an, um weitere Basen nach analoger Reaction, wie die beschriebenen Acridine darzustellen. *Phtalsäure* und *Diphenylamin* treten zu einer basischen Verbindung zusammen, ebenso *Benzoësäure* und *Aethylanilin*. *Essigsäure* liefert mit *Methylanilin* und Chlorzink eine chinolinähnlich riechende Base. Aus Benzoësäure, *Anilin* und Chlorzink entstand neben Benzanilid eine bei 119 bis 120° schmelzende, dem *Benzophenylnitril* (Schmelzp. 118°), $C_{13}H_9N$, sehr ähnliche Substanz.

Auch (1) O. Fischer (2) erkannte die von Ihm und Besthorn (3) durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von *Essigsäure* und *Diphenylamin* erhaltene Base $C_{14}H_{11}N$ als *Methylacridin.* — A. Bernthsen und F. Bender (4) fanden durch Behandlung des „löslichen“ *Hydroacridins* von Gräbe und Caro (5), welches Sie auch durch Reduction der salzs. Lösung des Acridins in der Siedehitze durch Zinkstaub und Ausziehen des ungelösten Theiles mit Alkohol erhalten haben, in alkoholischer Lösung mit wässeriger Silbernitratlösung in der Wärme, dafs 1 Mol. Hydroacridin (zu $C_{13}H_{11}N$ angenommen) das Silber aus 2 Mol. Silbernitrat niederschlägt; also zwei Atome, nicht aber, wie Gräbe und Caro (a. a. O.) angaben, nur ein Atom leicht oxydirbaren Wasserstoffs enthält. Seine Formel wäre demnach $C_{13}H_{11}N = C_6H_4=[-CH_2-C_6H_4-NH-]$. — C. Gräbe (6) hat zur Entscheidung über die Formel des *Acridins* dieses nochmals analysirt. Geschmolzenes Acridin ergab wieder Zahlen, die zu der alten von Ihm und Caro (7) aufgestellten Formel $C_{12}H_9N$ stimmten, während die Analysen eines nur bei 100° getrockneten Präparates zu der von Bernthsen und Bender (8) sowie Riedel (9) angegebenen Formel $C_{13}H_9N$ pafsten. Die Analysen des ganz reinen Chloroplatinats führten zur Formel $C_{13}H_9N$, ebenso die des Goldchloriddoppelsalzes. Gräbe adoptirt daher die Formel $C_{13}H_9N$ für das Acridin. — Durch Einleiten von schwefliger Säure in die mäfsig saure wässerige Lösung des Acridinchlorhydrats wird *schwefligs. Acridin*, $(C_{13}H_9N)_2 . SO_3H_2$, als röthlich-braune Nadeln ausgeschieden; durch Mischen der Lösung des Chlorhydrats mit einer solchen von schwefligsaurem Natrium und nachheriges Ansäuern mit Salzsäure wird es in Form gröfserer, gelblichrother Nadeln gewonnen. Das Sulfit ist beständig und kann bei 100° unzersetzt getrocknet werden; bei

(1) Vgl. Bernthsen und Bender, dieser JB. S. 678. — (2) Ber. 1883, 1820. — (3) dieser JB. : Azoverbindungen. — (4) Ber. 1883, 1971. — (5) JB. f. 1870, 777. — (6) Ber. 1883, 2828. — (7) JB. f. 1870, 775 ($C_{24}H_{18}N_2$). — (8) Dieser JB. S. 678. — (9) Daselbst.

anhaltendem Kochen mit viel Wasser dissociirt es sich etwas. Säuert man die Mischung von Acridinchlorhydrat- mit schwefligs. Natriumlösung nicht an, so resultirt entweder eine klare, fast farblose Lösung, oder es scheidet sich ein farbloses, in Säulen krystallisirendes, sehr leicht in Wasser lösliches, bei Gegenwart von überschüssigem neutralem oder saurem schwefligs. Natrium in wässeriger Lösung beständiges Salz von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N . SO_3NaH$ aus, welches durch Erwärmen der Flüssigkeit umkrystallisirt werden kann und bei vorsichtigem Salzsäurezusatz schwefligs. Acridin liefert. — *Acridinoctohydrür* oder *Octohydroacridin*, $C_{13}H_{17}N$, entstand, als Acridin (5 g) oder salzs. Acridin (6 g) mit amorphem Phosphor (2 g) und Jodwasserstoffsäure (6 bis 7 ccm) vom Siedepunkt 127° sechs bis sieben Stunden auf 220 bis 230° erhitzt wurde. Das bei der Reaction direct krystallisirt erhaltene Salz des Acridinoctohydrürs wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt, sodann die Base durch Ammoniak abgeschieden. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder langen Tafeln. Die Lösungen der Base und ihrer Salze sind farblos und fluoresciren nicht. Sie selbst schmilzt bei 84° und siedet unter 760 mm Druck bei 320°. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in farblosen Tafeln, löst sich leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehen Acetyl- und Benzoylderivate. Jodmethyl erzeugt *Methylacridinoctohydrür*. Das Octohydroacridin reducirt in Gegenwart von Ammoniak Silbersalze.

Nach W. Kelbe (1) geben ganz allgemein die *Säureamide* mit *aromatischen Basen* beim Erhitzen *Säureanilide*; *Acetamid* und *Anilin* geben z. B. unter Ammoniakentwicklung *Acetanilid*. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : $CH_3CONH_2 + C_6H_5NH_2 = NH_3 + C_6H_5NHCO(CH_3)$. Zur Darstellung der Anilide wurden die Säureamide mit den berechneten Mengen der aromatischen Basen am Rückflufskühler erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die Ausbeute war fast die theoretische. Die Reaction verläuft im

(1) Ber. 1883, 1199.

Allgemeinen um so langsamer, je gröfser das Molekül des angewandten Säureamids ist. Die Einwirkung von Acetamid auf *p-Brom* und *p-Nitroanilin* schien noch energischer vor sich zu gehen als die Acetylirung des reinen Anilins. Zur Reinigung der Anilide wurden die Rohproducte mit Aether gewaschen, soweit sie nicht zu leicht darin löslich waren. Das aus *Propionamid* und Anilin gewonnene *Propionanilid* ist leicht in Aether löslich, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 105°. (Normal-)*Butyranilid* ist zu leicht in Aether löslich, um damit gewaschen zu werden; es krystallisirt gut aus Petroleumäther und schmilzt bei 92°. *Valeranilid (aus Gährungsvaleriansäure)* entsteht ziemlich schwierig aus Valeramid und Anilin. Es krystallisirt gut aus Petroleumäther und sehr schön aus Aether, in dem es leicht löslich ist; es schmilzt bei 115°. *Capronamid (aus Gährungscapronsäure)* vom Schmelzpunkt 100° liefert mit Anilin *Capronanilid*, das aus Petroleumäther in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 95° krystallisirt und sich leicht in Aether und Alkohol löst. Das aus o-Toluidin und Acetamid erhaltene *o-Acettoluid* schmilzt bei 108 bis 109°, das *p-Acettoluid* bei 147°. Das aus käuflichem Xylidin dargestellte *Acetxylidid* schmilzt bei 127°. *Acetnaphtalid* wurde durch Waschen des rohen Reactionsproductes aus Naphtylamin und Acetamid mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol als ein bei 157 bis 158° schmelzender Körper gewonnen. Das aus p-Mononitroanilin erhaltene *Acet-p-Nitroanilid* schmilzt bei 207°, das aus p-Monobromanilin gewonnene *Acet-p-bromanilid* bei 165,5°. *m-Phenylendiamin* liefert mit Acetamid das bei 189° schmelzende *Diacetylphenylendiamin*, *m-Toluylendiamin* das *Diacetyltoluylendiamin* vom Schmelzpunkt 223°. Beide krystallisiren gut aus Wasser.

W. Städel (1) berichtete über *Brom-* und *Jodhydrate aromatischer Basen*. *o-Toluidinbromhydrat*, $C_7H_9N . HBr$, krystallisirt sehr leicht in grofsen rhombischen Prismen. o-*Toluidinjodhydrat*, $C_7H_9N . HJ$, bildet dünne, hygroskopische, rhombische Prismen; durch viel Wasser wird es theilweise zersetzt. *p-Tolui-*

(1) Ber. 1883, 23, 816.

dinbromhydrat bildet weifse Krystallblätter, ebenso das *Jodhydrat*, welches etwas hygroskopisch ist. Aus einer heifsen Lösung von käuflichem Xylidin in mäfsig concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisiren beim Erkalten zuerst feine Nadeln des *Bromhydrats* von *α-Amido-m-Xylol* $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[3]}NH_{2[4]}$ aus, dessen *Acetylverbindung* bei 127° schmilzt. Später folgen grofse, wohl ausgebildete rhombische Krystalle eines Xylidinbromhydrats, welches wohl das α-Amido-o-Xylol enthielt; die Acetylverbindung dieses Xylidins schmolz bei 129 bis 130°. *m-Monochloranilinbromhydrat*, $C_6H_6ClN . HBr$, bildet schöne, grofse, hellrosarothe, glänzende Tafeln. *p-Monobromanilinbromhydrat*, $C_6H_6BrN . HBr . {}^1/_2H_2O$, stellt grofse, weifse, anscheinend monokline Säulen vor, die an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. *m-Mononitroanilinbromhydrat*, $C_6H_6(NO_2)N . HBr$(?), bildet schöne, gelbe, an der Luft rasch verwitternde und Bromwasserstoff abgebende Tafeln. Aus der Lösung des *p-Mononitroanilins* in Bromwasserstoff krystallisiren grofse Säulen des Bromhydrats aus. *m-Phenetidinbromhydrat*, $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2 . HBr$(?), bildet leicht lösliche Blätter. Die freie Base ist flüchtig, das *Chlorostannat* krystallisirt in schönen glänzenden Blättern. Die Lösungen der sämmtlichen genannten Brom- und Jodhydrate reagiren sauer.

F. W. Dafert (1) hat zahlzeiche stickstoffhaltige, verschiedenen Reihen angehörige Substanzen auf ihre Fähigkeit geprüft, mit Jod Additionsproducte zu bilden. — Um *Perjodide* der *Trialkylphenyliumjodide* zu erhalten, fällt man die Lösungen der Jodide in Alkohol oder Wasser mit alkoholischer oder Jodkaliumlösung von Jod. Sie stellen anscheinend mikrokrystallinische oder amorphe, verschieden gefärbte, leicht zersetzbare Niederschläge vor, die aus Weingeist umkrystallisirt gut charakterisirte, an der Luft ziemlich beständige Körper sind. Die Hydroxyde liefern unter denselben Umständen die nämlichen Perjodide. Jene Ammoniumjodide geben in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Ferricyankalium die gleichen Perjodide. Die

(1) Monatsh. Chem. 4, 496; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 76.

bezeichneten Perjodide sind dichroïtische, krystallinische Körper, die Pentajodide dunkler gefärbt als die Trijodide. Dieselben schmelzen nicht ganz unzersetzt und geben beim Liegen an der Luft etwas Jod ab. Das überschüssige Jod der Trijodide wird bei Einwirkung von Wasser, Aetzkali, Quecksilber, Natriumamalgam u. s. w. leicht abgespalten; nebenher verlaufen gewöhnlich noch mehr oder minder complicirte secundäre Processe. So liefert z. B. *Trimethylphenyliumtrijodid* beim Erhitzen mit Wasser reichlich Jodoform, welches auch bei der Einwirkung von Wasser auf das Monojodid auftritt; beim Kochen mit natriumreichem Amalgam in alkoholischer Lösung entsteht das nämliche Product. Das mit alkoholischer Jodlösung in berechneter Menge in der Siedehitze dargestellte Trimethylphenyliumtrijodid, $C_9H_{14}NJ_3$, fällt bei rascher Abkühlung der Flüssigkeit in lichtrothen, kupferglänzenden Blättchen aus. Nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren schmilzt es bei 116° (uncorrigirt); in Alkohol und Weingeist ist es leicht, in Aether schwer löslich. Mit überschüssigem Jod in alkoholischer Lösung liefert die Verbindung das *Pentajodid*, $C_9H_{14}NJ_5$, welches durch Umkrystallisiren in moosgrünen, glitzernden, bei 87° (uncorr.) schmelzenden Nadeln gewonnen wird, die leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich sind. Nach F. Schorschmidt krystallisirt das Pentajodid monosymmetrisch, bei verschieden gearteter Flächenausbildung. Die frischen Krystalle zeigen starken Dichroïsmus, parallel der längeren Kante dunkel, senkrecht dazu hellgelb. Beim Liegen an der Luft entweicht Jod, die Substanz wird trübe und verliert den Dichroïsmus. Der Flächenschiller ist käfergrün. An einem Plättchen wurden die Kantenwinkel 59, 64, 89 und 91° beobachtet. — Das auch in Gegenwart von überschüssigem Jod entstehende *Triäthylphenyliumtrijodid*, $(C_2H_5)_3C_6H_5NJ\,.\,J_2$, bildet kupferrothe, glitzernde, bei 81° (uncorrigirt) schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether schwerer als die vorhergenannten Perjodide lösliche Blättchen. Das *Pentajodid* wird aus der Mutterlauge des Trijodids in grofsen, stark dichroïtischen, bei 68° (uncorrigirt) schmelzenden, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslichen Blättern gewonnen.

Schorschmidt beobachtete daran die Kantenwinkel a : b = 56° und b : c = 70°. Die Doppelbrechung war ziemlich stark. — Auch die höheren Glieder der Reihe geben mit Jod Fällungen. Brom erzeugt mit den Jodiden gemischte, beständige Perhalogenide, in den Hydroxydlösungen dagegen Niederschläge unbeständiger, Brom abgebender Verbindungen, vielleicht entsprechende Perbromide vorstellend. — Die *Mononitrosoverbindungen der tertiären Alkoholanilide* geben mit Jod zwei Reihen von Verbindungen, die nach den Formeln $2[C_6H_4(NO)NR_2]J_4$ und $3[C_6H_4(NO)NR_2]J_2$ zusammengesetzt sind und von Dafert mit α- resp. β- bezeichnet werden. Die Formeln der α-Reihe sind wohl zu verdoppeln. Jodwasserstoff enthielten diese Perjodide nicht. Die Bestimmung des Jodgehaltes der α- und β-Derivate gelang durch Titrirung mit unterschwefligsaurem Natrium in der mit schwacher Salzsäure wenig angesäuerten alkoholischen Lösung der Perjodide und unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Indicator. Der gesammte Jodgehalt war in loser, leicht abspaltbarer Form vorhanden. Zur Darstellung dieser Perjodide werden die *Mononitrosodialkylaniline* mit abgewogenen Jodmengen in Alkohol-, Jodkalium-, Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung behandelt, die Producte mit Aether gewaschen und umkrystallisirt. Bei Wiederholung der letzteren Operation erfolgt theilweise Zersetzung. Die Präparate sind gut charakterisirt, zeigen lebhaften Dichroïsmus und verlieren an der Luft sehr wenig Jod. Ihre Schmelzpunkte steigen mit abnehmendem Jodgehalt. Wasser, Kalilauge, Quecksilber, Natriumamalgam und andere Reagentien entziehen ihnen Jod, wobei tiefgehende, secundäre Zersetzungen stattfinden. Das α-*Perjodid* des *Mononitrosodimethylanilins*, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_2J_8$, bildet bläulich flimmernde, schwarze Krystallschuppen vom Schmelzp. 115,5° (uncorrigirt); es ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwerer löslich. Das β-*Perjodid* derselben Base, $[C_6H_4(NO)N(CH_3)_2]_3J_2$, stellt braunrothe, violettglitzernde Blättchen vor, die bei 123,5° (uncorrigirt) schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Das α-*Perjodid* des *Mononitrosodiäthylanilins*, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_2J_8$, bildet

schwarze, bläulich flimmernde Blättchen und Nadeln, die bei 118,5° (uncorrigirt) schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Nach Schorschmidt zeigen relativ gut ausgebildete Kanten der Krystalle häufig den Winkel 82°. Jedes Blättchen zeigt den Austritt einer optischen Axe in der Neigung von 5° gegen die Plattennormale; die zweite Axe ist nicht sichtbar. Die Doppelbrechung ist sehr schwach, wie es scheint für die Plattennormale negativ. Das *β-Perjodid* des *Mononitrosodiäthylanilins*, $[C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2]_3J_2$, wird in licht kupferrothen, goldglänzenden, bei 127° (uncorrigirt) schmelzenden Blättchen erhalten. — Eine Lösung von *Pyridin* in Schwefelsäure liefert mit Jodjodkaliumlösung prachtvoll smaragdgrüne, glitzernde Nadeln, die ein *Perjodid* $C_5H_5N . HJ . J_4$ des *jodwasserstoffsauren Pyridins* sind. Das mit Wasser und Aether gewaschene, getrocknete und dadurch in ein mattes, grasgrünes, krystallinisches Pulver verwandelte Product ist sehr leicht in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform, schwer in Aether löslich und schmilzt bei 89° (uncorrigirt). Beim Erwärmen mit Natriumamalgam erfolgt Entfärbung, wobei geringe Mengen in Aether löslicher Kryställchen vom Schmelzpunkt 110° (vielleicht Dipyridin) entstehen. Mit Wasser spaltet das Perjodid in der Hitze Jod ab. Eine Spaltung desselben in die möglichen Componenten $C_5H_5N . HJ . J_3$ und $C_5H_5N . HJ . J_5$ gelang nicht. In alkoholischer und in wässeriger Pyridinlösung erzeugt eine Lösung von Jod in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und auch in Jodkaliumlösung unter gewissen Umständen eine rothe Fällung, die mit obigem Perjodid wahrscheinlich nicht identisch ist. Brom liefert mit Pyridinlösungen anscheinend keine beständige Fällung. — Durch Versetzen der schwefelsauren Lösung des Chinolins mit Jodjodkaliumlösung erhielt Dafert ein weiteres (1) *Jodadditionsproduct des Chinolins*, $C_9H_7N . HJ . J_3$, das in seinen Eigenschaften der oben beschriebenen Pyridinverbindung ähnlich war. Es ist ein grasgrünes, schillerndes, trocken graugrünes mattes, krystallinisches Product, sehr leicht

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1077.

in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroïn, schwer in Aether löslich. Es schmilzt bei 67° (uncorr.) und wird von kaltem Wasser nicht zersetzt. Beim Erhitzen desselben in weingeistiger Lösung mit natriumreichem Natriumamalgam erfolgte Entfärbung; Aether nahm dann eine krystallinische, bei 110 bis 115° schmelzende organische Substanz auf, wahrscheinlich *Dichinolin*. Wasser spaltet beim Erhitzen Jod ab. — Die *primären Basen*, wie *Anilin*, *Toluidin* u. s. w., die *secundären Basen*, wie *Diphenylamin* u. s. w., die *Nitrosoverbindungen* der letzteren, sowie die Nitroverbindungen der *tertiären Basen* und die *Homologen* des *Acetanilids* lieferten nach den beschriebenen Methoden keine *Perjodide*, wohl aber die *Azyline*. Nur tertiäre und Ammoniumbasen scheinen Perjodide zu bilden. Ist jedoch ein den basischen Charakter stark abschwächender Rest, wie NO_2 oder Acetyl eingetreten, oder erleidet die Base durch freies Jod eine wesentliche Veränderung, wie z. B. Diäthylanilin, so verliert sie die Fähigkeit ein Perjodid zu bilden.

O. Wallach und M. Wüsten (1) haben die Condensation *aromatischer Amine* mit *Milchsäure* ausgeführt. — Sie kochten 100 g Anilin mit 75 g Nitrobenzol, 250 g syrupförmiger Milchsäure und 250 g concentrirter Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler, trieben nach Zusatz von 500 ccm Wasser mit Wasserdampf das unveränderte Nitrobenzol über und behandelten den Rückstand nach dem Alkalischmachen abermals mit Wasserdampf. Das jetzt erhaltene Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der chinolinartig riechende basische Verdunstungsrückstand (60 g) des letzteren in das schwerlösliche Chlorzinkdoppelsalz übergeführt, aus welchem nach dem Umkrystallisiren desselben die reine Base als farblose, bei 246 bis 247° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ gewonnen wurde. Das rothe *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt sehr schön. Die Base ist sehr reactionsfähig, mit Aldehyden läßt sie sich mit besonderer Leichtigkeit condensiren. Zwei Stunden mit *Benzaldehyd* (1 Mol.) und etwas Chlorzink auf 120° erhitzt,

(1) Ber. 1883, 2007.

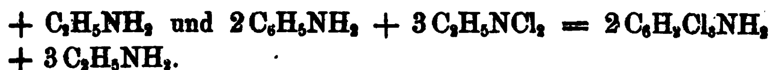
liefert sie (1 Mol.) eine harte Schmelze, aus der leicht eine neue, schön krystallisirende weifse Base erhalten wurde, die in Wasser nicht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich war, bei 100° schmolz und die Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N$ hatte. Ihre Salze sind in Wasser meistens schwer löslich, das *Chlorhydrat* bedarf etwa 200 Thle. kalten Wassers zur Lösung. Das *Platinsalz*, $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, ist hellgelb, es krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure. Andere Aldehyde lieferten entsprechende Condensationsproducte. *m-Nitrobenzaldehyd* erzeugte bei der Condensation, unter Anwendung von saurem schwefelsaurem Kalium statt Chlorzink, eine in farblosen, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Nitrobase*. *o-* und *p-Oxybenzaldehyd* lieferten in Alkali leicht lösliche, schöne gelbe *Farbstoffe*; der aus der o-Verbindung erhaltene krystallisirt leicht in gelben, bei 209 bis 210° schmelzenden Blättchen. Der aus p-Oxybenzaldehyd gewonnene, selbst in heifsem Alkohol schwer lösliche Farbstoff schmolz bei 264 bis 265°. Die genannten Basen lassen sich sämmtlich sehr leicht sulfuriren. Die mit Hülfe von Benzaldehyd gewonnene wurde näher untersucht. Eine Auflösung derselben in Schwefelkohlenstoff löst 1 Mol. Brom unter sofortiger Ausscheidung eines Bromadditionsproductes, $C_{17}H_{13}N.Br_2$, das aus Alkohol in weifsen irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 173 bis 174° krystallisirt. — Die bei 246 bis 247° siedende Base $C_{10}H_9N$ halten Wallach und Wüsten für ein *Methylchinolin*, wonach dem Bromadditionsproducte die Formel : $(C_9H_6N)CHBr-CHBrC_6H_5$ und der Benzaldehydbase selbst die Formel: $(C_9H_6N)CH=CHC_6H_5$ zukäme. Letztere beiden Körper besitzen keine Analoga bis jetzt. Das Methylchinolin vom Siedepunkt 246 bis 247° ist identisch mit Döbner's (1) *Chinaldin* (Siedepunkt 238 bis 239°). — Durch Erhitzen eines Gemisches von o-*Nitro-* und o-*Amidophenol* in geeigneten Verhältnissen mit Milchsäure und Schwefelsäure wurde ein schön krystallisirendes, bei 74 bis 75° schmelzendes *Oxychinaldin* erhalten. — Auch beim Erhitzen von Anilin

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1092.

mit Milchsäure und Chlorzink ohne Zusatz von Nitrobenzol bilden sich sehr erhebliche Mengen Chinaldin. — E. Jacobsen und C. L. Reimer (1) machen zu vorstehender Abhandlung einige Bemerkungen, auf welche Wallach und Wüsten (2) antworten.

A. Pierson und K. Heumann (3) beschäftigten sich mit der Einwirkung von *Aethyldichloramin* auf *aromatische Amine*, die mit gröfster Heftigkeit erfolgt. — p-*Toluidin* färbt sich mit Aethyldichloramin *(Dichloräthylamin)* unter starker Erwärmung dunkelbraun. Am besten löst man das Toluidin (1 Mol.), um Harzbildung zu vermeiden, in Ligroïn und setzt das Aethyldichloramin (1 Mol.) nach und nach unter guter Kühlung zu. Der Verdunstungsrückstand des Ligroïns wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Unlösliche in Aether gelöst. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben rothgelbe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 141° schmelzende Nadeln, die p-*Azotoluol* waren, entstanden nach der Gleichung: $2 C_7H_7NH_2 + C_2H_5NCl_2 = C_2H_5NH_2.HCl + HCl + C_7H_7N=NC_7H_7$. Das in dieser Gleichung verzeichnete Aethylaminchlorhydrat war gleichfalls entstanden. — Die Reaction mit Aethyldichloramin verläuft beim *Anilin* in ganz anderem Sinne als beim p-Toluidin. Dieselbe geht sehr stürmisch und unter Entstehen theerartiger Producte vor sich; selbst bei Verdünnung mit Ligroïn schien das Resultat ein ungünstiges zu sein. Bei Anwendung von salzsaurem Anilin wurde ein reineres Reactionsproduct erhalten. Der in Salzsäure unlösliche Theil desselben gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol weifse Nadeln, die nach dem Sublimiren bei 78 bis 79° schmolzen. Der Körper war das gewöhnliche *Trichloranilin* ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). Die salzsaure Lösung enthielt Aethylamin und eine durch Natronlauge in weifsen Kryställchen ausfällbare Base, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 63 bis 64° schmolz und *Dichloranilin* war. Die Bildung dieser gechlorten Aniline erklären die Gleichungen: $C_6H_5NH_2 + C_2H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2NH_2$

(1) Ber. 1888, 2607. — (2) Ber. 1888, 2882. — (3) Ber. 1883, 1047.


$+ C_2H_5NH_2$ und $2 C_6H_5NH_2 + 3 C_2H_5NCl_2 = 2 C_6H_2Cl_3NH_2 + 3 C_2H_5NH_2$.

Ad. Claus und A. Steinberg (1) studirten die Einwirkung von Natrium und Jodmethyl in ätherischer Lösung auf *m-Monobrom-p-toluidin* (2) *Acet-m-brom-p-toluid* und *Dimethyl-p-bromphenylamin.* — Die erstgenannte dieser Basen liefert dabei, wenn genügend Aether vorhanden ist, öfters während der Reaction Jodmethyl zugesetzt und lange genug erhitzt wird, als Hauptproduct (bis zu 7 Proc. der theoretischen Ausbeute) das *secundäre Methyl-p-toluidin,* $C_7H_7NH(CH_3)$; diefs ist die in der früheren Mittheilung (2) erwähnte Base von der Zusammensetzung des Xylidins. Beigemengtes p-Toluidin wird durch anhaltendes Kochen mit Eisessig, welches die secundäre Base so gut wie nicht verändert, in Acet-p-toluid übergeführt und derart entfernt. Die so gereinigte Base siedet bei 207 bis 208°; bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert sie das in schönen wasserhellen Tafeln krystallisirende *Acetmethyl-p-toluid* vom Schmelzpunkt 81°. — Als Acet-m-brom-p-toluid (1 Mol.) mit Jodmethyl (1 Mol.) und der genügenden Menge mit Natrium entwässerten Xylols im geschlossenen Rohre auf 180° mehrere Stunden lang erhitzt, die breiige Masse mit Aether ausgezogen und die nach dessen Verdunstung rückständige Xylollösung im Vacuum stehen gelassen wurde, so krystallisirte *Acetmethyl-p-toluid* aus. — Bei 12stündigem Erhitzen von Dimethyl-p-bromphenylamin mit überschüssigem Jodmethyl und Natrium in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erfolgt eine sehr glatte Umsetzung. Die entstandene Base wird, in der gewöhnlichen Weise isolirt, als ein bei 205 bis 210° siedendes, sonst mit *Dimethyl-p-toluidin* (Siedepunkt 209°) übereinstimmendes Oel erhalten. Die Lösung des fast farblosen Oeles in Alkohol gab mit schwach angesäuerter Platinchloridlösung und Aether ein schönes citronengelbes *Chloroplatinat* in kleinen Krystallen von der Zusammensetzung : $[C_7H_7N(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. — Wird reines trocknes

(1) Ber. 1883, 913. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 511.

Dimethyl-p-bromanilin mit Natrium und Aether allein auf des letzteren Siedepunkt erhitzt, so ist nach etwa 8 Stunden alles Brom eliminirt. Der aus der dunkelbraunen Lösung durch Verdunsten erhaltene braune dickflüssige Rückstand liefert bei der Destillation mit Wasserdampf bedeutende Mengen Dimethylanilin und einen stickstoffhaltigen, nicht destillirbaren, braunen harzartigen Körper, der in verdünnten Säuren leicht löslich und durch Alkalien daraus wieder fällbar ist.

Die Arbeiten von O. Döbner (1) über die Condensationsproducte von *Benzotrichlorid* mit *Phenolen* und *aromatischen Aminen* sind jetzt (2) in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt. Abgesehen von einer veränderten Formel für das Product aus Phenol und Benzotrichlorid (*Dioxytriphenylcarbinol, Benzaurin* = C_6H_5–C(OH)=$(C_6H_4OH)_2$ statt wie früher (3) C_6H_5–C≡[–C_6H_4(OH, –C_6H_4–O–]) ist Folgendes über die Einwirkung von Benzotrichlorid auf *Diäthylanilin* nachzutragen, welche in Gemeinschaft von Ihm mit H. Leymann zur Untersuchung kam. Die Farbbase: *Brillantgrün, Diäthylanilingrün*, $C_6H_5C(OH)$=$[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ (*Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol*), bildet sich analog dem Malachitgrün (Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol) (4) und ist auch wie dieses ein grüner Farbstoff, indeſs mit einer etwas mehr gelblichen Nüance. Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze fällt sie als flockiger röthlicher Niederschlag aus, der in Aether und Alkohol leicht (in letzterem mit grüner Farbe), in Wasser wenig löslich ist. Durch Essigsäure geht sie beim Kochen tiefgrün in Lösung. Das *Sulfat*, $C_{27}H_{32}N_2 . H_2SO_4$, bildet goldglänzende Krystalle, die in Alkohol und Wasser mit smaragdgrüner Farbe sich auflösen; das *Chlorzinksalz*, $(C_{27}H_{32}N_2 . HCl)_2 . ZnCl_2 . 2H_2O$, erscheint aus Wasser in rothbraunen Nadeln oder goldglänzenden Prismen. Durch Reduction des Farbstoffs in der für Malachitgrün angegebenen Weise (4) mittelst Zinkstaub und Salzsäure

(1) JB. f. 1878, 452; f. 1879, 509; f. 1880, 615; f. 1882, 552. — (2) Ann. Chem. 217, 223 bis 269. — (3) JB. f. 1879, 509 f. — (4) JB. f. 1880, 618 f.

erhält man die Leukobase *(Tetraäthyldiamidotriphenylmethan)* $C_6H_5-CH=[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, welche durch Natronlauge aus der Lösung des Chlorzinksalzes in farblosen (? soll wohl heifsen weifsen *F.*) Flocken abgeschieden wird. Diese reinigt man mittelst des pikrins. Salzes und wird die Base später aus kalter alkoholischer Lösung mit Wasser (bis zur beginnenden Trübung) ausgefällt. Man erhält sie auf die Art in grofsen farblosen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 62°. In Wasser ist sie schwer, in anderen gebräuchlichen Mitteln leicht löslich. Das *Platinsalz*, $C_{27}H_{34}N_2 . 2HCl . PtCl_4 . 3H_2O$, verliert das Krystallwasser erst bei 120°; im Uebrigen bildet es einen farblosen krystallinischen Niederschlag. — Erhitzt man das Diäthylanilingrün 4 bis 5 Stunden hindurch mit einem Ueberschufs von conc. Salzsäure auf 180°, so erhält man neben Diäthylanilin *Benzoyldiäthylanilin* : $C_6H_5C(OH)=[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 = C_6H_5CO-C_6H_4(NC_2H_5)_2 + C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Letzteres läfst sich aus der gelbbraunen Lösung des Reactionsproductes durch Wasser ausfällen und mit Aether aufnehmen; in der wässerigen Flüssigkeit hinterbleibt das Chlorhydrat des Diäthylanilins. Aus Alkohol erhält man sodann den neuen Körper in schönen rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 78°; seine Verbindung mit Salzsäure wird durch Zusatz von Wasser zerlegt.

A. Lidow (1) hat die Löslichkeit des *Anilins* in wässeriger Lösung von *Anilinchlorhydrat (Anilinsalz)* bestimmt. In einer 50 procentigen Anilinsalzlösung löst sich das Anilin in jedem Verhältnisse, während 100 Thle. einer 35-, 30-, 25-, 12- und 5 procentigen Lösung jenes Salzes bei 18° resp. 50,4, 39,2, 18,3, 5,3 und 3,8 Thle. der Base, bei höherer Temperatur viel mehr lösen. Eine Lösung vom specifischen Gewichte 1,08 soll bisweilen als *Anilinöl* verkauft werden, da sie auch ihrer Farbe und dem Geruche nach demselben sehr ähnlich sei.

C. L. Jackson und A. E. Menke (2) konnten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *Anilin* nicht den von

(1) Ber. 1883, 2297 (Ausz.). — (2) Am. Chem. J. 4, 380.

Tait (1) beschriebenen Körper $(C_6H_5NH)_3P_2HCl$ erhalten, sondern sie gewannen bei Einhaltung der von Diesem vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ein in Aether unlösliches variables Gemisch einiger phosphorhaltiger Verbindungen mit salzs. Anilin, welches beim Erhitzen über freiem Feuer orangegelb wurde und weiſse, im Dunkeln leuchtende Dämpfe abgab, die ein Sublimat von salzs. Anilin absetzten. Bei zu starkem Erhitzen entwich Phosphorwasserstoff. Die orangegelbe Masse hinterlieſs beim Kochen mit Alkohol einen orangefarbigen Rückstand und lieferte eine farblose Lösung, ersterer anscheinend aus festem Phosphorwasserstoff bestehend. Die Lösung gab mit Wasser einen weiſsen Niederschlag, welcher nach zweimaliger Umfällung in gleicher Weise und nach dem Trocknen bei 60° die Formel $(C_6H_5NH)_2POH$ hatte, wonach der Körper den Namen *Dianilidophosphorhydrat* erhielt. Die Verbindung ist amorph, riecht schwach nach Phosphorwasserstoff und schmilzt bei 87°. Kalilauge oder verdünnte Schwefelsäure lassen sie anscheinend unverändert, nicht so starke Salpetersäure.

Nach L. Gattermann (2) verbindet sich das *symmetrische Tribromanilin*, entgegen der gewöhnlichen Annahme, mit Säuren zu *Salzen*. Das *Bromhydrat*, $C_6H_2Br_3NH_2 . HBr$, entsteht in reichlicher Menge in Gestalt kleiner weiſser Nadeln, durch welche zuletzt die ganze Masse erstarrt, beim Eintropfen von so viel Brom oder beim Einleiten von so viel trocknem Bromwasserstoff in eine kalt gesättigte Lösung des symmetrischen Tribromanilins in Benzol, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt. Das Salz löst sich nicht in Benzol, Xylol, Ligroïn, Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 190° unter theilweiser Dissociation, doch läſst es sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in langen weiſsen Nadeln sublimiren. Wasser und Alkalien spalten es schon in der Kälte fast augenblicklich in Base und Säure. — Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des symmetrischen Tribromanilins entsteht dessen *Chlorhydrat*, $C_6H_2Br_3NH_2 . HCl$, gleichfalls in kleinen weiſsen Nadeln.

(1) JB. f. 1865, 411. — (2) Ber. 1888, 684.

Dasselbe ist weit leichter zersetzbar als das Bromhydrat, indem es schon an der Luft die Hauptmenge seines Säuregehaltes verliert.

E. Louis (1) hat das Verhalten des *Anilins* gegen *Propyl-*, *Isopropyl-* und *Isobutylalkohol* bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Chlorzink, sowie gegen Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid in der Hitze untersucht. — Bei 7- bis 8stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Anilin, Propylalkohol und Chlorzink auf 260° entstand neben einem brennbaren Gase *Amidopropylbenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)NH_2$, welches nach der Rectification vorwiegend bei 215 bis 240° siedete. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Sulfates dieser Fraction aus heifsem schwefelsäurehaltigem Wasser wurde ein reines weifses, blätterig-krystallinisches Salz erhalten, aus dem Ammoniak ein bei 224 bis 226° siedendes farbloses Oel, das reine Amidopropylbenzol, abschied. Dasselbe riecht angenehm aromatisch, löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether und destillirt leicht mit Wasserdämpfen. Das *schwefels. Salz* der Base ist schwer in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, wenig in Aether löslich. Das *oxals. Salz*, $(C_9H_{11}N)_2H_2C_2O_4$, wird aus heifsem Wasser als körnig-krystallinische Abscheidung erhalten, die sich wenig in kaltem, besser in heifsem Wasser und warmem Alkohol, wenig in Aether löst. Ein krystallisirtes *Chlorhydrat* war nicht zu gewinnen, ebensowenig ein gut charakterisirtes *Chlorplatindoppelsalz*. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte *Monoacetylverbindung*, $C_6H_4(C_3H_7)$–$NH(C_2H_3O)$, bildet schöne, weifse, glasglänzende, bei 87° schmelzende Blättchen, die in warmem Aether reichlich, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Das *Monobenzoylderivat*, $C_9H_{11}NH(C_7H_5O)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 115°, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Neben dem Amidopropylbenzol war bei der Einwirkung des Propylalkohols auf Anilin und Chlorzink ein nach wiederholter Rectificirung bei 258 bis 260° siedendes Oel entstanden,

(1) Ber. 1883, 105.

dessen Sulfat nicht fest, sondern ölig war. Dieser Körper bestand aus *Monopropylamidopropylbenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)NH(C_3H_7)$; das *Pikrat* bildete ein gelbes grobkörniges Pulver. Krystallisirte *Salze* wurden nicht erhalten. Auch die *Acetylverbindung* krystallisirte nicht. Durch Diazotirung des Amidopropylbenzols in stark verdünnter, auf ca. 0° abgekühlter salzsaurer Lösung mit berechneten Mengen salpetrigs. Natriums, Kochen der schwach gelblichen Lösung und Destillation des aufschwimmenden Oeles mit Wasserdampf liefs sich eine bei 227 bis 228° siedende, angenehm aromatisch riechende, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkalilauge, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit erhalten, das *Propylphenol*, $C_6H_4(C_3H_7)OH$. — Die Ueberführung des Amidopropylbenzols in *Jodpropylbenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)J$, gelingt leicht durch Versetzen der mit salpetrigs. Natrium in verdünnter salzs. Lösung gewonnenen *Diazopropylbenzol*lösung mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte unter Entweichen von Stickstoff. Nach längerem Stehen wird die Umsetzung durch Aufkochen zu Ende geführt; das ausgeschiedene braune Jodpropylbenzol wird mit Wasserdampf überdestillirt, in Aether gelöst, fractionirt destillirt. Es siedet bei 250°, bildet ein angenehm aromatisch riechendes Oel, das in Wasser fast nicht, in Weingeist mäfsig, in Aether leicht löslich ist. Durch Kochen desselben in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure und Ausfällen mit Wasser wurden weifse Flocken einer Säure erhalten, die wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol löslich war und aus heifsem verdünntem Weingeist sich in farblosen Blättchen erhalten liefs, die unzersetzt sublimirten und bei 257° schmolzen. Sie waren *p-Jodbenzoësäure*. Der durch Einleiten überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die Methylalkohollösung der Säure und späteres Einengen der Lösung erhaltene Methyläther roch angenehm nach Obst und krystallisirte aus verdünntem Alkohol in langen, etwas verflachten Nadeln vom Schmelzpunkt 141° des *p-Jodbenzoësäure-Methyläthers*. Nach Vorstehendem ist das besprochene Amidopropylbenzol das p-Derivat. — Auch bei der Darstellung des *Amidoïsopropylbenzols*, $C_6H_4(C_3H_7)NH_2$, genau nach der

beim *p-Amidopropylbenzol* angewandten Methode, entstand ein brennbares Gas. Die Isolirung der neuen Base wurde gleichfalls ganz in der oben beschriebenen Weise bewerkstelligt. Die Hauptfraction siedete von 212 bis 230°, die aus dem wie oben umkrystallisirten Sulfate erhaltene reine Base bei 216 bis 218°. Die Ausbeute war weit geringer als beim Amidonormalpropylbenzol, indem sie höchstens 25 Proc. vom Anilin ausmachte. Die Base ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und riecht angenehm aromatisch. Das *schwefels. Salz* krystallisirt in weifsen glasglänzenden Blättern, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem reichlich, in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, in Aether schwer löslich sind. Das *oxals. Salz* scheidet sich aus heifsem Wasser körnig-krystallinisch aus und ist darin und in Alkohol reichlich löslich. Das *Monobenzoylamidoïsopropylbenzol*, $C_9H_{11}NH(C_7H_5O)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen glasglänzenden Blättchen, die in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich sind und bei 114 bis 115° schmelzen. Ein krystallisirtes *Acetylderivat* konnte nicht erhalten werden. Auch bei der Darstellung des Amidoisopropylbenzols entstehen höher siedende basische Producte, die mit Schwefelsäure ölige Salze liefern und der Hauptmenge nach von 245 bis 250° überdestilliren. Die Analyse derselben führte zur Formel eines *Monoïsopropylamidoïsopropylbenzols*, $C_6H_4(C_3H_7)NH(C_3H_7)$. Die Aetherlösung dieser Fraction gab mit Pikrinsäure ein gelbes körniges Pulver, während die primäre Base keine Fällung ergab. Das in der für das Jodpropylbenzol beschriebenen Weise hergestellte *Jodisopropylbenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)J$, riecht angenehm aromatisch und siedet bei 234°. Bei der Oxydation nach der beim Normalpropylderivat befolgten Methode entstand daraus gleichfalls *p-Jodbenzoësäure*, so dafs das Amidoisopropylbenzol ebenfalls als p-Derivat anzusehen ist. — Bei 7- bis 8 stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Anilin, Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink auf 250 bis 260° im geschlossenen Rohre entstand neben einem brennbaren Gase das von Studer(1) be-

(1) JB. f. 1881, 459; f. 1882, 548.

schriebene *Amidoïsobutylbenzol (Isobutylanilin)*, $C_6H_4(C_4H_9)NH_2$, vom Siedepunkt 230 bis 232°, welches in der für die Propylbasen beschriebenen Weise aus der von 240 bis 250° siedenden Fraction rein gewonnen wurde.

Ad. Claus und A. Roques (1) untersuchten das Verhalten des *p-Monobromanilins* gegen Natrium und gegen *Natriumpropylbromid* in ätherischer Lösung näher (2). — Vortheilhaft arbeitet man mit ziemlich verdünnten ätherischen Lösungen, am besten mit einer Lösung von 10 g p-Bromanilin in 35 bis 40 g absoluten Aethers und erhitzt mit genügendem Ueberschuſs dünner Natriumstückchen im Wasserbade am Rückfluſskühler etwa 48 Stunden lang. Die Aetherlösung enthält neben harzigen Producten *Azobenzol* und *Anilin*. Die früher (a. a. O.) von Claus aufgestellte Gleichung : $4(C_6H_4BrNH_2) + 4Na = 4NaBr + C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_5NH_2$ für die Reaction von Natrium auf p-Bromanilin in ätherischer Lösung bestätigte sich auf Grund directer Versuche. — Die in den früheren Versuchen Derselben (3) bei der Einwirkung von Normalpropylbromid und Natrium auf p-Bromanilin in ätherischer Lösung erhaltene *Base* von der Zusammensetzung des Cumidins ist nicht das erwartete p-Cumidin, sondern *secundäres Propylanilin*, $C_6H_5NH(C_3H_7)$ *(Propylphenylimid)*. Am glattesten verläuft diese Reaction beim Arbeiten in genügend verdünnter, ätherischer Lösung und mit einem ausreichenden Ueberschuſs an Propylbromid. p-Bromanilin wird am besten mit 8 bis 10 Vol. absoluten Aethers verdünnt, dazu das Doppelte der theoretischen Menge Propylbromid gesetzt und das Ganze mit einem groſsen Ueberschuſs von Natrium am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade etwa 6 bis 8 Stunden erhitzt. Der Ueberschuſs an Propylbromid geht fast vollständig in Dipropyl über. Das in bekannter Weise gereinigte Propylanilin siedet gewöhnlich von 210 bis 215° und enthält mehr oder weniger Anilin beigemengt, welches durch Kochen mit Eisessig in die Acetylverbindung verwandelt und entfernt werden kann. Die nun nochmals mit Dampf destillirte

(1) Ber. 1883, 909. — (2) JB. f. 1882, 511 f. — (3) JB. f. 1882, 512.

Base siedete bei 213 bis 214° (uncorrigirt). Dieselbe Base entsteht durch Reaction von Propylbromid (1 Mol.) auf Anilin (2 Mol.). Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung (in beiden Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich) im Exsiccator über Schwefelsäure in schönen farblosen, an der Luft schnell roth werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° (unzersetzt, uncorrigirt). Das *schwefels. Salz* löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, es krystallisirt daraus im Exsiccator in feinen weifsen Nädelchen. Das *salpeters. Salz* krystallisirt nicht. Das *oxals. Salz* scheidet sich aus einem Gemisch der ätherischen Lösungen der Componenten in weifsen mikroskopischen Nädelchen aus, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind, aus letzterem in grofsen Tafeln krystallisiren und bei 152° schmelzen. Das *Chlorplatindoppelsalz* fällt auf Zusatz von Platinchlorid aus salzsaurer, neutraler wässeriger oder alkoholischer Lösung als gelber Niederschlag aus, der schnell zu einer gelbbraunen gallertartigen Masse sich zusammenballt, die an der Luft zu einer grünen Schmiere wird. Auch sofortige Behandlung des aus alkoholischer Lösung ausgefällten Salzes mit Aether verhinderte dies nicht. Das *Nitrosoamin* des Propylanilins wurde in der gewöhnlichen Weise aus dem salzs. Salze mit Kaliumnitrit bereitet; es ist ein gelbbraunes, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtiges Oel, welches für sich bei gewöhnlichem Druck nicht unverändert destillirbar ist. Es liefert mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue Färbung. Die *Monoacetylverbindung*, $C_6H_5N(C_3H_7, C_2H_3O)$, entsteht nur bei mehrstündigem Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid, sie siedet bei 254° (uncorrigirt). In Wasser ist sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; aus letzterem krystallisirt sie in grofsen, sechsseitigen, bei 56° (uncorrigirt) schmelzenden Tafeln.

P. Friedländer und S. Weügel (1) liefsen bei 120 bis 140° im geschlossenen Rohre *Anthranil* (2) und *Chlorkohlensäure-Aethyläther* auf einander einwirken und krystallisirten die

(1) Ber. 1883, 2227. — (2) JB. f. 1882, 749.

ausgeschiedenen kleinen Krystalle aus Alkohol und Eisessig um. Der erhaltene Körper, der den Namen *Anthranilmonocarbonsäure*, C_6H_4=[–CO–N(COOH)–], erhielt, bildet weifse, bei circa 230° unter Zersetzung schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwierig, in Aceton und Eisessig leichter lösliche Nadeln, die aus heifsem Wasser beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. Eine Lösung der Säure in einprocentiger kalter Natronlauge fluorescirt kurze Zeit schön blau; später giebt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung an Aether eine äquivalente Menge *Anthranilsäure* ab. Heifse concentrirtere Natronlauge erzeugt aus der Anthranilcarbonsäure neben Anthranilsäure eine hoch schmelzende *Säure*, wahrscheinlich ein Derivat des *Diphenylharnstoffs*. — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Anthranil* in gelinder Wärme und Umkrystallisiren des in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrten Productes aus einem Gemische von Benzol und Ligroïn wurde *Monobenzoylanthranil*, C_6H_4=[–CO–N(COC_6H_5)–], in langen weifsen Nadeln erhalten, welche sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Ligroïn nicht lösen, bei 122 bis 123° schmelzen und oberhalb 360° fast unzersetzt destilliren. Verdünnte Alkalien führen den Körper in der Hitze sehr leicht in *Benzoylanthranilsäure* (1) über; dasselbe geschieht schon beim Umkrystallisiren der Verbindung aus verdünntem Alkohol. Die erhaltene Benzoylanthranilsäure schmilzt bei 180 bis 181°. — Auf Grund der vorstehenden Untersuchung geben Friedländer und Wleügel dem Anthranil die Constitutionsformel C_6H_4=[–CO–NH–], wonach es das *Lactam der Anthranilsäure* ist.

E. Nölting (2) hat eine Reihe neuer *secundärer* und *tertiärer Alkylderivate* des *Anilins* dargestellt und untersucht. Das *Methylpropylanilin*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7)$, siedet bei 220 bis 222°, das *Methylisobutylanilin*, $C_6H_5N(CH_3, C_4H_9)$, bei 234 bis 236°, das *Methylbenzylanilin*, $C_6H_5N(C_7H_7, CH_3)$, bei 305 bis 306°, das *Monopropylanilin*, $C_6H_5N(C_3H_7)H$, bei 219 bis 221°, das

(1) JB. f. 1880, 843 (Benz-o-amidobenzoësäure). — (2) Monit. scientif. [3] 12, 39.

Dipropylanilin, $C_6H_5N(C_3H_7)_2$, bei 238 bis 241°, das *Monobutylanilin*, $C_6H_5N(C_4H_9)H$, bei 225 bis 227°. Das letztere unterscheidet sich von den anderen secundären und den tertiären Aminen durch die gute Krystallisationsfähigkeit und die ziemlich geringe Löslichkeit seiner *Salze* in Wasser. *Monoacetylmonoäthylanilin (Aethylacetanilid)*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_2H_3O)$, schmilzt bei 50° und siedet bei 255 bis 257°. *Monoacetylmonopropylanilin (Propylacetanilid)*, $C_6H_5N(C_3H_7, C_2H_3O)$, schmilzt bei 46 bis 48° und siedet bei 262°. Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *Monoacetylmonobutylanilin* (*Butylacetanilid*) siedet bei 266 bis 268°. Die secundären Amine liefern sämmtlich Nitrosamine, die tertiären Nitrosoderivate.

Salzs. Phenyläthylamin, $(C_6H_5)C_2H_4NH_2.HCl$, krystallisirt nach K. Haushofer (1) rhombisch; a : b : c ist = 0,2602 : 1 : 1,6354. Die farblosen, sehr dünnen, rautenförmigen Tafeln zeigen die Combinationen 0P (001), P (111) und $2\breve{P}\infty$ (021). Von der Pyramide sind meistens nur zwei parallele Flächenpaare vorhanden, so dafs die Krystalle einen monosymmetrischen Habitus erhalten. Die Spaltbarkeit ist nach $\infty\breve{P}\infty$ (010) unvollkommen. Die Fundamentalwinkel sind : (111) ($\bar{1}$11) = 146°3' und (001) (021) = 73°00'.

A. Weller (2) erhielt durch Eintragen des *Monoacetylmonoäthylanilins* in 4 Thle. abgekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 und Eingiefsen nach kurzer Zeit in Wasser *Mononitromonoacetylmonoäthylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N=(C_2H_5, C_2H_3O)$, in kleinen weifsen Blättchen. Eine weitere Menge davon wurde aus dem Filtrate durch Uebersättigen mit Soda gewonnen. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich und durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Sie ist nicht in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Aetheralkohol löslich und krystallisirt daraus in Blättchen oder platten, kurzen, schief abgeschnittenen, anscheinend monosymmetrischen Säulen. Aus Benzol, worin sie gleichfalls leicht löslich ist, krystallisirt sie in schön ausgebildeten, durchsichtigen, glänzenden,

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 391. — (2) Ber. 1883, 31.

rautenförmigen, wohl auch monosymmetrischen Tafeln, die Krystallbenzol zu enthalten scheinen, da sie an der Luft rasch verwittern. Sie schmelzen bei 117,5°. Wird die Verbindung mit Aetzkalilösung einige Zeit gekocht, so resultirt das unter Wasser schmelzende, beim Erkalten in grofsen Krystallblättern erstarrende *Mononitromonoäthylanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_5)$, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein wurde. Es schmilzt bei 95 bis 95,5°, löst sich sehr wenig in Wasser, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol werden prachtvolle, grofse, anscheinend monosymmetrische, bei langsamem Verdunsten öfters ganz regelmäfsig ausgebildete kurze Säulen von rhomboëdrischem Habitus erhalten.

P. van Romburgh (1) berichtete über *Nitroderivate von secundären* und *tertiären Anilinbasen.* Er beobachtete, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *Dimethylanilin* beträchtliche Mengen rother Dämpfe und Kohlensäure auftreten und dafs dabei *Tetranitromonomethylanilin* (Schmelzpunkt 127°) entsteht. Die letztere Verbindung bildet sich auch bei directer Nitrirung von *Monomethylanilin*, aber fast ohne Entwicklung rother Dämpfe. Auch das *Diäthylanilin* lieferte mit Salpetersäure neben Kohlensäure und rothen Dämpfen schliefslich dasselbe Product wie das *Monoäthylanilin*, nämlich *Tetranitromonoäthylanilin.* Dieses krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 96°. Beim Erhitzen mit einer schwachen Lösung von kohlens. Natrium giebt diese Verbindung Pikrinsäure und Monoäthylamin, entsprechend dem Methylderivate, welches Methylamin giebt. — Ein *Dinitrodiäthylanilin* entsteht, wenn man unter Kühlen eine Lösung von Diäthylanilin (1 Vol.) in concentrirter Schwefelsäure (2 Vol.) in überschüssige rauchende Salpetersäure (3 Vol.) einträgt und das Gemisch nach mehrstündigem Stehen in kaltes Wasser eingiefst. Die Dinitroverbindung scheidet sich alsdann in gelben Flocken aus, die aus siedendem Alkohol in schönen, sehr langen

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 31, 35, 103.

gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 80° krystallisiren. Auch in Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und siedendem Aether löst sich der Körper leicht, dagegen in Petroleumäther schwer und in Wasser nicht. Rauchende Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure sowie Salpetersäure lösen ihn ebenfalls unverändert. Letztere führt ihn beim Erhitzen unter lebhafter Einwirkung in eine Masse aus schönen gelben Krystallen über, die noch zu untersuchen sind. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung bei langsamem Verdampfen in grofsen orangefarbigen Prismen. Da das beschriebene Dinitrodiäthylanilin beim Kochen mit Kalilauge vom spec. Gewichte 1,08 α-Dinitrophenol (Schmelzpunkt 114°), $C_6H_3(NO_{2[4]}NO_{2[2]}OH_{[1]})$, und Diäthylamin liefert, so kommt ihm die Formel $C_6H_3(NO_2)_{2[2u.4]}N_{[1]}(C_2H_5)_2$ zu, wonach es *α-Dinitrodiäthylanilin* ist. Diese Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Diäthylamin auf *α-Dinitromonobrombenzol* in alkoholischer Lösung, wobei sie sich nach mehrstündigem Stehen der Mischung in langen Nadeln ausscheidet. Unter gleichen Umständen liefert *Dimethylamin* *α-Dinitrodimethylanilin* vom Schmelzpunkt 87°. Giefst man eine alkoholische Lösung vom *Monoäthylamin* in eine heifse Lösung von α-Dinitrobrombenzol in Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, bei 113 bis 114° schmelzende Krystalle von *α-Dinitromonoäthylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2NH(C_2H_5)$, aus. Diese Verbindung ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigäther, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroleumäther und Wasser. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge liefert sie *Monoäthylamin* und α-Dinitrophenolkalium, woraus sich ihre Constitution ergiebt. Das von Leymann (1) aus α-Dinitrochlorbenzol und Monomethylamin erhaltene *α-Dinitromonomethylanilin* entsteht leichter bei Anwendung des gebromten statt des gechlorten Productes, indem die Reaction dann schon in der Kälte vor sich geht. *Trinitromonomethylanilin (Methylpikramid)*, $C_6H_2(NO_2)_3NH(CH_3)$, scheidet sich aus dem warmen Gemisch der alkoholischen Lösungen von Mono-

(1) JB. f. 1882, 459.

methylamin und Pikrylchlorid in gelben, bei 110 bis 111° schmelzenden Nadeln aus. Ein bedeutenderer Ueberschuſs an Methylamin ist bei dieser Reaction zu vermeiden. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, woraus sie in groſsen Krystallen sich ausscheidet. *Trinitrodimethylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)_2$ *(Dimethylpikramid)*, sondert sich beim Eingieſsen einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Dimethylamin in eine heiſse Lösung von Pikrylchlorid in Alkohol sofort als gelber krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge beim Erkalten zunimmt. Der Schmelzpunkt ist 138°. Das Dimethylpikramid löst sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigäther, nur wenig in Aether, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert es Dimethylamin und Pikrinsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es, rauchende Salzsäure nur sehr wenig. Wendet man bei der Darstellung des vorgenannten Körpers überschüssiges Pikrylchlorid an, so entsteht neben jenem eine Verbindung aus gleichen Molekülen Pikrylchlorid und Trinitrodimethylanilin, die bei 113 bis 114° schmilzt. *Trinitromonoäthylanilin (Aethylpikramid)*, $C_6H_2(NO_2)_3NH(C_2H_5)$, entsteht bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Monoäthylamin in alkoholischer Lösung. Es schmilzt bei 84° und färbt sich an der Luft und am Lichte braun. Benzol und Aceton lösen es sehr leicht. *Trinitrodiäthylanilin (Diäthylpikramid)* bildet sich analog der Dimethylverbindung. Es schmilzt bei 163 bis 164°, löst sich sehr leicht in Benzol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in schönen rothen Krystallen. Es löst sich ferner in Essigsäure und in den beim Dimethylpikramid angegebenen Flüssigkeiten. Kalilauge spaltet dasselbe in Pikrinsäure und Diäthylamin. Mit Pikrylchlorid verbindet es sich nicht. — Das zu Anfang dieses Referates erwähnte *Tetranitromonomethylanilin* vom Schmelzpunkt 127° entsteht, wenn Dimethylanilin (10 g) in Schwefelsäure (100 g) gelöst in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure (200 g vom spec. Gewicht 1,48) unter Abkühlen eingetragen und nachher das Gemisch erhitzt wird. Die beim Erkalten sich ausscheidenden feinen

blafsgelben Krystalle vom Schmelzpunkt 127° stellen die gewünschte Verbindung, $C_6H(NO_2)_4NH(CH_3)$, vor. Sie löst sich in rauchender Salpetersäure, Benzol, Essigäther, Essigsäure und siedendem Alkohol. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen der Di- und Trinitroderivate des Mono- und Dimethylanilins mit Salpetersäure. Die dimethylirten Anilinderivate geben dabei Kohlensäure und rothe Dämpfe, in Folge der Oxydation von Methyl. Das S. 704 erwähnte *Tetranitromonoäthylanilin* löst sich in Salpetersäure, Schwefelsäure, Benzol, Chloroform und Essigäther. Es entsteht auch beim Erhitzen der Di- und Trinitroderivate des Mono- und Diäthylanilins mit rauchender Salpetersäure als Endproduct. *Aethylamylanilin* und *Diamylanilin* geben bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure anscheinend ein und dasselbe, bei etwa 72° schmelzende Product. — Bei der Reduction der obigen Tetranitromonoalkylaniline mit Zinn und Salzsäure entsteht anscheinend dasselbe Triamidophenol, welches Pikrinsäure bei gleicher Behandlung liefert; ferner scheinen sich Ammoniak und Methylamin zu bilden. v. Rombourgh hält es für das Wahrscheinlichste, dafs die genannten Tetranitroverbindungen drei der Nitrogruppen im Benzolkerne, die vierte aber an Stelle der ausgetretenen zweiten Alkylgruppe oder des noch unsubstituirt gewesenen Wasserstoffatomes an den Amidstickstoff gebunden enthalten. Die Formel dieser Verbindungen wäre dann $C_6H_2(NO_2)_3NR(NO_2)$. Diese Körper würden demnach eine neue Classe von Verbindungen repräsentiren.

Nach P. van Romburgh (1) ist das von Michler und Salathé (2) sowie von Michler und Meyer (3) durch Behandlung von α- und *β-Naphtyldimethylamidophenylsulfon* beziehungsweise *Diphenyldimethylamidosulfon* mit rauchender Salpetersäure erhaltene vermeintliche *Pentanitrodimethylanilin* vom Schmelzpunkt 127° nichts anderes als das von Ihm (4) durch

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 304. — (2) JB. f. 1879, 789. — (3) Daselbst. — (4) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

-Einwirkung von Salpetersäure auf Mono- und Dimethylanilin gewonnene *Tetranitromonomethylanilin*.

H. Reinhardt und W. Städel (1) erhielten durch achtstündiges Erhitzen der *Brom-* und *Jodhydrate* auf 145 bis 150° resp. auf 125° mit berechneten Mengen Methyl- oder Aethylalkohol aus *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin* die *secundären* resp. *tertiären Basen* meist in sehr guter Ausbeute. Bei der Darstellung der tertiären wurde vom Methylalkohol ein Ueberschuſs von 5, vom Aethylalkohol von 5 bis 10 Proc. angewandt. — *Chlorwasserstoffs. Dimethylanilin-Chlorplatin*, $(C_8H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt nach Denselben groſse, viereckige, rothgelbe, wasserfreie Tafeln, oder tiefrubinrothe, 2 Mol. Wasser enthaltende Säulen vor. *Monoacetylmonoäthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)C_2H_3O$, siedet bei 248 bis 250°, schmilzt bei 54,5° und krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, nach Klein monoklinen Säulen oder Prismen. *Monoäthyl-o-toluidin*, $C_7H_7NH(C_2H_5)$, siedet bei 213 bis 214°, die *Monoacetylverbindung* bei 254 bis 256°. *Diäthyl-o-toluidin*, $C_7H_7N(C_2H_5)_2$, siedet bei 208 bis 209° (755 mm B.); das *Chlorplatindoppelsalz* bildet groſse, rothgelbe, rhombische Tafeln.

Obige Methode zur Darstellung *secundärer* und *tertiärer Basen* will W. Städel (2) zur technischen Gewinnung derselben verwenden. Die Ausbeute an secundären Basen aus den Bromhydraten primärer Basen schwankt je nach der Natur der letzteren und der verwendeten Alkohole von 35 bis 55 Proc., an tertiären Basen von 80 bis 99 Proc. der theoretischen Menge.

Acet-m-brom-p-toluid wird nach Ad. Claus und A. Steinberg (3) beim langsamen Krystallisiren in deutlichen Rhomboëdern erhalten. Das *m-Brom-p-toluidin* erstarrt zu aus groſsen farblosen Blättern bestehenden Aggregaten vom Schmelzp. 26° (nicht 7°).

H. vom Baur und W. Städel (4) lieſsen auf die aus käuflichem *Xylidin* erhaltenen beiden *Bromhydrate* (5) acht

(1) Ber. 1883, 29. — (2) Ber. 1883, 816. — (3) Ber. 1883, 913 (1). — (4) Ber. 1883, 32. — (5) Dieser JB. S. 685.

Stunden lang 2 Mol. Methylalkohol bei 150° einwirken, wodurch zwei isomere *Dimethylxylidine* erhalten wurden. Das aus dem Bromhydrate des *α-Amido-m-xylols* erhaltene siedete von 203 bis 205°; es war eine farblose Flüssigkeit, deren *Salze* leicht löslich waren. Das *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_{10}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet kleine gelbe Krystalle. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base nur langsam; sie giebt anscheinend keine *Nitrosoverbindung*. Das in großsen rhombischen Krystallen erhaltene Xylidinbromhydrat (α-Amido-o-xylolbromhydrat?) (1) lieferte ein bei 200 bis 202° siedendes Dimethylxylidin, welches dem vorigen sehr ähnlich ist. — Durch Erhitzen des *m-Monochloranilinbromhydrats* mit 2 Mol. Methylalkohol auf 145° entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute *Dimethyl-m-monochloranilin*, $C_6H_4ClN(CH_3)_2$, eine farblose, bei 231 bis 233° siedende Flüssigkeit. Die *Salze* krystallisiren schön; das *Bromhydrat* in rosenrothen Blättern, das *oxals. Salz* in weifsen Tafeln, das *Chlorhydrat* in feinen Nadeln, das *Chlorplatindoppelsalz* in feinen gelben Nadeln. Das *Chlorhydrat* der leicht entstehenden *Mononitrosoverbindung*, $C_6H_3Cl(NO)N(CH_3)_2 . HCl$, stellt schöne goldgelbe Blättchen vor. — Eben so leicht entsteht *Dimethyl-m-phenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)N(CH_3)_2$, aus *m-Phenetidinbromhydrat* (1) und Methylalkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren Salze krystallisiren. Das *Mononitrosodimethyl-m-phenetidin*, $C_6H_3(NO, OC_2H_5)-N(CH_3)_2$, bildet ein in sehr schönen, goldgelben, glänzenden Blättern krystallisirendes *Chlorhydrat*.

A. R. Leeds (2) erhielt durch sechsstündiges Erhitzen von *Anilin* resp. *Xylidin* resp. *Naphtylamin* mit *Oenanthol*, das aus *Ricinusöl* durch Erhitzen in partiellem Vacuum auf circa 150° dargestellt worden war und bei 154° siedete, in molekularen Mengen am Rückflufskühler *Oenantholanilin*, *Oenantholxylidin* und *Oenantholnaphtylamin*. Zur Reinigung wurden die Rohproducte mit Eisessig einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um die unverändert gebliebenen Reste der ursprünglichen Basen zu binden. Die entstandenen Acetate liefsen sich durch

(1) Dieser JB. S. 685. — (2) Ber. 1883, 287.

viel Wasser lösen, während die Oenantholbasen dadurch gefällt wurden. Letztere wurden nach dem Waschen und Trocknen bei 100° analysirt. Das so erhaltene Oenantholanilin, $C_6H_7N(C_7H_{14}O)$, bildet eine röthliche, angenehm ätherisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Oenantholxylidin, $C_8H_{11}N(C_7H_{14}O)$, gleicht dem vorigen in Eigenschaften und Geruch. Oenantholnaphtylamin, $C_{10}H_9N(C_7H_{14}O)$, ähnelt den beiden vorigen Verbindungen. Diese drei Körper haben eine verhältnifsmäfsig hohe *Verbindungswärme*, sind beständig und sublimiren unter nur theilweiser Zersetzung.

Derselbe (1) gewann bei der trocknen Destillation des *Xylidinacroleïns* unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 360° neben Wasser, Ammoniak und poröser Kohle 7 Proc. vom angewandten Material eines Oeles, welches mit Schwefelsäure, Salzsäure und anderen Säuren krystallinische Salze bildete. Aus dem umkrystallisirten Chlorhydrat wurde die Base durch Alkali wieder als Oel abgeschieden, sodann bei 100° getrocknet. Sie siedete jetzt bei 270°, war röthlich und roch unangenehm. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{11}H_{11}N$ des *Cryptidins*. Das *salzs. Salz* bildet feine, dünne, farblose Tafeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, allerdings unter partieller Zersetzung. Das *Chloroplatinat* ist ein feiner gelber krystallinischer Niederschlag; es ist in Wasser löslich, in überschüssiger Platinchloridlösung unlöslich, in Alkohol löslich.

W. Kelbe und C. Warth (2) haben ein *Amido-m-isocymol (m-Isocymidin)* durch Nitriren des *m-Isocymols* und Reduction des erhaltenen Nitroïsocymols dargestellt. Das erforderliche m-Isocymol stellten Sie aus *Harzessenz* mit nur geringen Modificationen nach dem von W. Kelbe (3) angegebenen Verfahren dar. Das cymolsulfos. Baryum wurde jetzt mehrmals aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt, dann durch Digestion mit Natriumcarbonatlösung in das leicht lösliche Natriumsalz

(1) Ber. 1883, 289. — (2) Ann. Chem. 221, 157. — (3) JB. f. 1880, 446.

verwandelt und dieses mit Salzsäure zersetzt. — Durch Behandeln des m-Isocymols (300 g) mit rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung, Eingiefsen in viel Wasser und Destillation des abgeschiedenen Oeles mit Wasserdampf liefs sich das *Mononitro-m-isocymol*, $C_{10}H_{13}NO_2$, als hellgelbes, stark gewürzhaft riechendes, für sich allein nicht unzersetzt destillirbares Oel erhalten, welches zum gröfsten Theile von 255 bis 265° überging. Als 20 g desselben 8 Tage lang mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 4 Thle. Wasser) am Rückflufskühler gekocht, die vom ungelösten Oele getrennte Lösung mit Ammoniak neutralisirt, diese Flüssigkeit eingeengt und mit Säure versetzt wurde, fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der sich nach dem Trocknen aus heifsem starkem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisiren liefs. Die so in feinen glänzenden Nadeln gewonnene *Nitrotoluylsäure*, $CH_3C_6H_3(NO_2)COOH$, schmolz bei 214°. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt aus concentrirter Lösung nach einigen Tagen in dichten Büscheln von feinen seideglänzenden Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Dieser Nitrotoluylsäure kommt entweder die Structur: $C_6H_2(CH_{3[1]}NO_{2[2]}H_{[3]}COOH_{[4]})$ (γ) oder $C_6H(CH_{3[1]}NO_{2[2]}H_2COOH_{[5]})$ (δ) zu. — Wurde das Nitro-m-isocymol mit Zinn und Salzsäure erwärmt und die heifs filtrirte Flüssigkeit mit kohlens. Natrium und Wasserdampf behandelt, so ging das *m-Isocymidin*, $C_6H_3\equiv[-CH(CH_3)_{2[3]}, -CH_{3[1]}, -NH_{2[?]}]$, als gelbes Oel über. Dasselbe konnte durch Ueberführung in die weiter unten zu besprechende Benzoylverbindung, Erhitzen derselben im Autoclaven auf 180° mit alkoholischer Aetzkalilösung, Eindampfen der nach eintägiger Einwirkung mit Salzsäure neutralisirten Lösung zur Trockne, Aufnehmen mit heifsem Wasser, Erkaltenlassen und Versetzen der vom ausgeschiedenen Benzoësäure-Aethyläther abgegossenen, mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit mit kohlens. Natrium, sowie Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit Natrium als unzersetzt zwischen 232 bis 233° siedendes, gelbliches, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, an den des Anilins erinnerndem Geruch gewonnen werden. Das m-Isocymidin löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Petroleum-

äther und Benzol. Das unbeständige *Chloroplatinat* fällt aus der concentrirten salzs. Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als gelber Niederschlag aus, der sich aber bald zu braunen Tropfen zusammenballt, die weder in der Flüssigkeit noch für sich im Vacuum über Schwefelsäure fest werden, sich leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Eisessig lösen, jedoch nicht wieder herauskrystallisiren. Wenn m-Isocymidin mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Wasser versetzt wird, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich in der Siedehitze löst und in der Kälte in dünnen glänzenden Blättchen wieder auskrystallisirt. Die wässerige Lösung dieses *Sulfats*, $(C_{10}H_{13}NH_2)_2 . H_2SO_4$, reagirt stark sauer; beim Kochen derselben wird das Salz allmählich in seine Bestandtheile zerlegt. Viel Wasser und Alkohol lösen es, Aether und Petroleumäther dagegen nicht. Das *saure oxals. Salz*, $C_{10}H_{13}NH_2 . C_2H_2O_4$, entsteht beim Zusammenbringen von 1 Mol. Oxalsäure mit 1 Mol. m-Isocymidin. Aus 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Cymidin ein neutrales Salz zu gewinnen gelang nicht, da in diesem Falle ein Theil der Base ungelöst blieb. Das saure oxals. Salz krystallisirt aus heifsem Wasser in festen Krystallwarzen, die sich auch in Alkohol lösen, nicht aber in Aether und Petroleumäther. Beim Kochen der sauer reagirenden wässerigen Lösung entweicht freies Cymidin. Das durch directe Einwirkung der berechneten Menge Acetylchlorid auf das m-Isocymidin unter stürmischer Reaction entstehende *Monoacetyl-m-isocymidid*, $(C_2H_3O)NHC_{10}H_{13}$, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus viel kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in dünnen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 118°. *Monobenzoyl-m-isocymidid*, $(C_6H_5CO)NHC_{10}H_{13}$, wird durch Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Benzoylchlorid als braune feste Masse erhalten, die aus heifsem Alkohol in feinen verfilzten, schwer in Aether, sehr schwer in Petroleumäther, nicht in Wasser löslichen Nadeln krystallisirt. Die farblose Verbindung schmilzt bei 165°. Durch Behandeln derselben mit rauchender, durch eine Kältemischung gekühlter Salpetersäure, bis alles Pulver in eine ölige Flüssigkeit verwandelt worden war, Eingiefsen in

Wasser und Umkrystallisiren des erstarrten Oeles aus heifsem Alkohol wurde *Mononitromonobenzoyl-m-isocymidid*, $(C_6H_5CO)NHC_{10}H_{12}(NO_2)$, in feinen glänzenden, strahlig gruppirten, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 177° gewonnen. Viel Aether löst dieselben, Petroleumäther und Wasser nicht. In Wasser suspendirtes, oder in Eisessig gelöstes Benzoylisocymidid wurde durch in Bromwasserstoffsäure resp. Eisessig gelöstes Brom in der Kälte nicht, in der Wärme nur in letzterem Falle in schwachem Grade angegriffen. Beim Eingiefsen der Eisessiglösung in Wasser fielen weifse Flocken aus, die aus Alkohol in der nämlichen Form wie die Benzoylverbindung selbst krystallisirten, bei 161° schmolzen und nur 4,62 Proc. Brom enthielten, während ein Monobromderivat 24,07 Proc. enthalten müfste. Durch 8 tägiges Kochen des Benzoyl-m-isocymidids mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 3 Thle. Wasser), Ausschütteln der beim Erkalten wieder trüb werdenden, heifs filtrirten Lösung mit Aether und Umkrystallisiren von dessen Verdunstungsrückstand aus verdünntem Alkohol liefs sich eine *Benzoylamido-m-toluylsäure*, $(C_6H_5CO)NHC_6H_3(CH_3)(COOH)$, in schwach gelb gefärbten kleinen, sternförmig gruppirten, in Alkohol und Aether sehr leicht, in heifsem Wasser schwerer, in Petroleumäther fast nicht löslichen Nadeln erhalten, die schon unterhalb 100° schmolzen. *Phtal-m-isocymidid*, C_6H_4=[–CO–N$(C_{10}H_{13})$–CO–], wurde durch Erwärmen von Cymidin mit der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, als dunkelrothe zähe, in der Kälte erstarrende Masse erhalten. Die beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gewonnenen farblosen, zu Warzen vereinigten Nadeln der Verbindung schmelzen nach dem Umkrystallisiren bei 145°. Auch Aether löst sie, nicht aber Petroleumäther und Wasser. *Mononitrophtal-m-isocymidid*, C_6H_4=[–CO–N$(C_{10}H_{12}NO_2)$–CO–], entsteht in gleicher Weise wie die entsprechende Benzoylverbindung; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelblichen kurzen, bei 167° schmelzenden, in Aether, nicht aber in Petroleumäther und Wasser löslichen Nadeln. — Als eine Lösung von m-Isocymidin in concentrirter alkoholischer Kalilauge allmählich unter

Kühlung mit überschüssigem Chloroform versetzt, sodann das Gemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht, der Rest Chloroform verjagt, der breiige Rückstand mit viel Wasser versetzt, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug zunächst mit verdünnter Oxalsäurelösung, sodann mit kohlens. Natrium in wässeriger Lösung ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Aethers mit Wasserdampf destillirt, dem wässerigen Destillate das aufschwimmende Oel durch Aether entzogen und dessen Verdunstungsrückstand im trocknen Luftstrome getrocknet wurde, resultirte *m-Isocyminylcarbylamin*, $C_{10}H_{13}$–NC, als eine fast farblose Flüssigkeit. In verdünntem Zustande hat dieselbe einen sehr unangenehmen, in concentrirtem dagegen einen an Anis erinnernden Geruch. Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol lösen die Verbindung sehr leicht, Wasser fast nicht. In der Hitze zersetzte sie sich ziemlich rasch, der gröſste Theil ging zwischen 152 und 162° über, der Rest verwandelte sich in ein schwarzes Harz. Auch Harnstoffe des m-Isocymidins lieſsen sich darstellen. *m-Isocyminylharnstoff*, $NH_2CONHC_{10}H_{13}$, wurde durch Kochen des schwefels. Cymidins mit überschüssigem Kaliumisocyanat in schwach schwefelsaurer Lösung und Erkaltenlassen der auf das halbe Volumen eingedampften Lösung in feinen verfilzten, glänzenden, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 176° schmelzenden, in Alkohol löslichen, in Aether sehr schwer, in Petroleumäther nicht löslichen Nadeln gewonnen. *Di-m-isocyminylharnstoff*, $CO(NHC_{10}H_{13})_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgengas (Chlorkohlenoxyd) auf Isocymidin in mit Eis gekühlter ätherischer Lösung unter Abschluſs des Lichtes. Als sich von dem Gase nichts mehr löste, wurde die Salzsäure, sowie das überschüssige Phosgen und der Aether durch Erhitzen verjagt und der rothbraune zähe Rückstand aus heiſsem Alkohol, unter Entfärbung durch Thierkohle, umkrystallisirt. Die so gewonnenen feinen verfilzten farblosen Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether, nicht in Petroleumäther und Wasser. *m-Isocyminylurethan*, $(C_2H_5)OCO NHC_{10}H_{13}$, resultirt bei der Einwirkung von Chlorameisensäure-Aethyläther in berechneter Menge auf eine ätherische Isocymi-

dinlösung zunächst in der Kälte, dann in der Hitze. Durch Wegdampfen des Aethers und der Salzsäure sowie Umkrystallisiren der braunen, in der Kälte fest werdenden Masse aus heifsem Alkohol konnten feine, in Alkohol und Aether leicht, in Petroleumäther und Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 229° erhalten werden. *Di-m-isocyminylthioharnstoff*, $CS(NHC_{10}H_{13})_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Isocymidins mit Schwefelkohlenstoff in geschlossenem Rohre im Wasserbade. Das von Schwefelkohlenstoff befreite, mit verdünnter Salzsäure digerirte braune Reactionsproduct krystallisirt aus heifsem Alkohol beim Erkalten in feinen farblosen, bei 160° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Petroleumäther und Wasser löslichen Nadeln. *m-Isocyminyläthylthioharnstoff*, $(C_2H_5)NHCSNHC_{10}H_{13}$, wird durch Erwärmen des Isocymidins mit der berechneten Menge Aethylsenföl als gummiartige, zähe, gelbliche, in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht lösliche, daraus aber nicht krystallisirende Masse gewonnen, die sich in Wasser nicht löst. Beim Digeriren der vorigen, in alkoholischem Ammoniak gelösten Verbindung mit überschüssigem, frisch gefälltem Bleioxyd und Eindampfen des mit Thierkohle behandelten Filtrates liefs sich *m-Isocyminyläthylguanidin*, $(C_2H_5)NHC(NH)NHC_{10}H_{13}$, als klebrige braune, nicht krystallisirbare Masse erhalten. Dieselbe lieferte beim Erhitzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Sandbade *Tribenzoyl-m-isocyminyläthylguanidin*, $C_6H_5CONC{=}[-N(-COC_6H_5, -C_{10}H_{13}), -N(-C_2H_5, -COC_6H_5)]$, welches nach dem Verjagen der Salzsäure aus heifsem Alkohol in concentrisch gruppirten farblosen, bei 165° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Alkohol löst den Körper leicht, Aether schwerer, Petroleumäther und Wasser nicht. — Um *Nitro-m-isocymidin*, $C_{10}H_{12}(NH_2)(NO_2)$, zu bereiten, erhitzt man das Nitrophtalcymidid 24 Stunden lang mit starker Salzsäure auf 180°, filtrirt die Phtalsäure ab, übersättigt das Filtrat mit kohlens. Natrium, nimmt das Nitroisocymidin mit Aether auf und verdunstet letzteren. Das ölige Product ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, zersetzt sich beim Kochen unter Dunkelwerden und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und

Petroleumäther, dagegen fast nicht in Wasser. — Durch Eintragen des m-Isocymidins in überschüssige rauchende Schwefelsäure entsteht *m-Isocymidinmonosulfosäure,* $C_{10}H_{12}(NH_2, HSO_3)$, die beim Versetzen der dickflüssigen braunen Masse mit etwa $^1/_3$ Vol. Wasser in gelblichen körnigen Massen ausfällt. Aus der syrupdicken Lösung der Sulfosäure in Wasser krystallisirt diese sehr langsam in dünnen gelblichen, sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether und Petroleumäther löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz* der Sulfosäure scheidet sich bei längerem Stehen seiner dickflüssigen wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in ziemlich grofsen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, deren Löslichkeitsverhältnisse dieselben sind wie die der Säure.

E. Lellmann (1) hat das Verhalten der *Cyansäureverbindungen* der drei *Phenylendiamine* untersucht. Dieselben geben sämmtlich bei der Umlagerung, die bei gewöhnlicher Temperatur schon leicht und schnell vor sich geht, einen *Phenylendiharnstoff* nach der Gleichung: $C_6H_4(-NH_2 . HCON)_2 = C_6H_4(NH-CONH_2)_2$. — *o-Phenylendiharnstoff,* $C_6H_4(NHCONH_2)_2$, wurde dargestellt durch Lösen gleicher Theile *o-Phenylendiaminchlorhydrat* und cyans. Kalium in Wasser, wobei meistens schon nach wenigen Minuten eine Ausscheidung erfolgte, während nach einer Stunde das Ganze zu einem Krystallbrei aus feinen farblosen Nädelchen erstarrt war. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 290° und ist sublimirbar, wobei schillernde Blättchen resultiren. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Wasser und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol uud Aether. — Ueber die Umlagerung des cyans. *m-Phenylendiamins* in *m-Phenylendiharnstoff* vgl. bei Warder (2). — *p-Phenylendiharnstoff* fällt aus einer Mischung der verdünnten wässerigen Lösungen von 1 Mol. *p-Phenylendiaminchlorhydrat* mit 2 Mol. cyans. Kalium in kurzer Zeit in silberglänzenden Blättchen aus. Nach 1 bis 2 Stunden wird filtrirt und der Niederschlag mit viel Wasser gewaschen. Derselbe ist in

(1) Ber. 1883, 592; Ann. Chem. 221, 12. — (2) JB. f. 1875, 715.

allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen.

J. Zimmermann und M. Knyrim (1) studirten weiter (2) die Einwirkung von *Monochloressigsäure-Aethyläther* auf *primäre Diamine*. Der *m-Phenylendiglycocoll-Aethyläther* (2) liefert beim Kochen oder Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° mit starker Salzsäure *salzs. m-Phenylendiglycocoll*, HCl.(COOH)CH_2–NH–C_6H_4–NH–CH_2(COOH).HCl, welches aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden kann und in Wasser leicht löslich ist. Die Base in Krystallen sowie ihr *Platinsalz* zu erhalten gelang nicht. — *p-Phenylendiamin* reagirt schwieriger, aber im gleichen Sinne wie das m-Derivat mit dem Chloressigäther. Der dabei entstehende *p-Phenylendiglycocoll-Aethyläther*, (C_2H_5)COOCH_2–NH–C_6H_4–NH–CH_2COO(C_2H_5), welcher der Reactionsmasse durch Aether entzogen wird, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Wasser in farblosen derben Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Aus diesem Producte entsteht bei Digestion mit Salzsäure *salzs. p-Phenylendiglycocoll*, HCl.(COOH) CH_2NH–C_6H_4–NHCH_2(COOH).HCl, das gleichfalls in Wasser leicht löslich ist, aus Salzsäure in farblosen Blättchen krystallisirt und kein *Chloroplatinat* ergiebt. — *o-Phenylendiamin* lieferte, bei gleicher Behandlung wie seine Isomeren, mit Chloressigäther lange gelbe, bei 135° schmelzende Nadeln, die noch zu untersuchen sind. — Der in analoger Weise gewonnene *Toluylendiglycocoll-Aethyläther* (3) (welcher? *B.*), (C_2H_5)COOCH_2NH–C_7H_6–NHCH_2COO(C_2H_5), krystallisirt aus Petroleumäther in glasigen, meist grünlich gefärbten Krystallen, aus Wasser in hellgelben Nadeln. Aus alkoholischer Lösung wird er durch Wasser gefällt. Der Körper schmilzt bei 70°; Salzsäure führt ihn nicht in das *Toluylendiglycocoll über*, indem sie ihn nicht verseift.

In einer ausführlichen Abhandlung (4) über das verschiedene

(1) Ber. 1883, 514. — (2) Vgl. Zimmermann, JB. f. 1882, 530. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 531. — (4) Ann. Chem. 221, 1.

chemische Verhalten isomerer *aromatischer Diamine* (1) bespricht Eug. Lellmann zunächst deren zweckmäfsige Darstellung. Sodann kommt Er nochmals (2) auf die aus den *rhodanwasserstoffs. Salzen* der *Phenylendiamine* erhaltenen Thio- resp. Dithioharnstoffe zurück. *m-p-Toluylenthioharnstoff*, $CH_3C_6H_3(NH)_2CS$, entsteht in ganz analoger Weise wie der o-Phenylenthioharnstoff (2). Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden, fast farblosen, bei 284° schmelzenden Blättchen. In kalter Natronlauge und warmer Ammoniaklösung löst sich die Verbindung, ferner leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Chloroform. — Ueber die aus den cyanwasserstoffs. Salzen der isomeren Phenylendiamine entstehenden *Phenylendiharnstoffe* vgl. Lellmann's frühere Mittheilung (3). *m-p-Toluylendiharnstoff*, $CH_3C_6H_3=[-NHCONH_2]_2$, scheidet sich auf Zusatz einer Lösung von cyans. Kalium zu einer solchen von salzs. *Toluylendiamin* in schwach röthlichen Flocken aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine farblose, bei 282° schmelzende Nadeln bilden. Der Körper löst sich schwer in Wasser und Chloroform, etwas leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig, leicht in heifser concentrirter Salzsäure. — Die Untersuchungen Desselben über die Reduction von orthonitrirten *Aniliden* und *Toluiden* der *Benzolmonosulfosäure* sollen indefs später (4) besprochen werden. — Bei Einwirkung von *Senfölen* auf die Diamine erfolgt sehr glatt Addition. Die bei Anwendung von überschüssigem Senföl entstehenden isomeren Thioharnstoffe, $C_xH_y(NHCSNHC_vH_w)_2$, verhalten sich sehr verschieden. Die m-Derivate schmelzen unzersetzt, die o- und p-Derivate unter Spaltung in Thioharnstoffe der Formel $C_xH_y(NH)_2CS$ und $CS(NHC_vH_w)_2$. — *Diphenyl-m-p-toluylendithioharnstoff*, $C_6H_3(CH_3)(NH$

(1) Vgl. auch Hollemann, JB. f. 1865, 412; Caro und Griefs, JB. f. 1867, 508; Ladenburg u. A., JB. f. 1876, 721; f. 1877, 482; f. 1878, 827, 454 ff.; f. 1879, 435 u. s. w. (Aldehydine und Anhydrobasen); Hübner u. A., JB. f. 1874, 741; f. 1877, 484; f. 1879, 446. — (2) JB. f. 1882, 391, 581. — (3) (Ber. 1883, 592); dieser JB. S. 716. — (4) (Ber. 1883, 594); dieser JB. S. : Sulfosäuren.

$CSNHC_6H_5)_2$, wird durch Versetzen einer warmen Lösung von Toluylendiamin (2 g) in absolutem Alkohol (15 bis 20 ccm) mit *Phenylsenföl* (5 g) und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nach Zusatz von Alkohol in kleinen farblosen Warzen erhalten, die neben *Diphenylthioharnstoff* vom Schmelzpunkt 150,5°, welcher durch Fortsublimiren und wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol entfernt werden kann, beim Erhitzen auf 140 bis 145° den in reinem Zustande bei 284° schmelzenden, fast farblose Blättchen bildenden *m-p-Toluylenthioharnstoff*, $C_7H_6(NH)_2CS$, geben. Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen, oft röthlichen Blättchen des reinen Diphenyl-m-p-toluylendithioharnstoffs lösen sich leicht in warmer verdünnter Natronlauge; Säuren fällen den Körper wieder aus. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. *Diäthyl-m-p-toluylendithioharnstoff*, $C_6H_3[CH_3, (NHCSNHC_2H_5)_2]$, resultirt, wenn eine warme Lösung von Toluylendiamin (3 g) in Alkohol (15 ccm) mit *Aethylsenföl* (5,5 g) versetzt, nach 24stündigem Stehen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit Wasser versetzt wird, in Form eines Krystallbreis von gelblichen Wärzchen. Nach dem Abpressen und Trocknen bei 100° wird die Verbindung aus heifsem Alkohol durch wenig Wasser wieder gefällt. Nach wiederholter gleicher Behandlung des jedesmal erhaltenen Krystallbreis ist das Product rein. Der Diäthyl-m-p-toluylendithioharnstoff schmilzt bei 149° und erstarrt wieder bei 153°, aber zu einem Gemische von m-p-Toluylenthioharnstoff und *Diäthylthioharnstoff*, $CS(NHC_2H_5)_2$, welche durch Alkohol getrennt werden können. Der Diäthyl-m-p-toluylendithioharnstoff ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig löslich. Aus der Lösung in heifser verdünnter Natronlauge fällen ihn Säuren wieder aus. *Diallyl-m-p-toluylendithioharnstoff*, $C_7H_6(NHCSNHC_3H_5)_2$, scheidet sich aus dem Gemische einer alkoholischen Lösung von Toluylendiamin (3 g) uud *Allylsenföl* (6 g) nach einigen Stunden in Krystallwarzen aus. Am besten erwärmt man zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade. Der in derselben Weise wie der vorige Harnstoff gereinigte Körper schmilzt bei 150° und erstarrt bei 153 bis 154° partiell

wieder. Der festwerdende Theil ist m-p-Toluylenthioharnstoff, der flüssige wahrscheinlich *Diallylthioharnstoff*, $CS(NHC_3H_5)_2$. Der Diallyl-m-p-toluylendithioharnstoff löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Aus der Auflösung in kochender Natronlauge scheiden ihn Säuren wieder ab. — *Diallyl-m-phenylendithioharnstoff*, $C_6H_4(NHCSNHC_3H_5)_2$, entsteht in ganz analoger Weise wie die vorigen Verbindungen. Die durch Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Warzen des Körpers wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 105° und kann unverändert auf 150° erhitzt werden. Sie löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. — *Diphenyl-p-phenylendithioharnstoff*, $C_6H_4(NHCS NHC_6H_5)_2$, scheidet sich aus der Mischung einer Lösung von p-Phenylendiamin (2 g) in heifsem Alkohol und Phenylsenföl (6 g) in farblosen Blättchen ab. Man beendigt die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Heifse Natronlauge löst den Körper sehr schwer, Wasser nicht; die anderen gewöhnlichen Lösungsmittel nehmen ihn sehr schwer auf, so auch Alkohol. Beim Erhitzen auf 250° zerfällt er in *Diphenylthioharnstoff* und *p-Phenylenthioharnstoff*, $C_6H_4(NH)_2CS$. Ersterer sublimirt dabei fort, der Rückstand besteht aus einem hellbraunen Pulver, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol schmilzt es bei 270 bis 271°. *Diallyl-p-phenylendithioharnstoff*, $C_6H_4(NHCSNHC_3H_5)_2$, entsteht wie die vorigen Verbindungen. Das Rohproduct wird zur Reinigung mit Alkohol einigemal ausgekocht. Der Harnstoff löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Chloroform, etwas leichter in Eisessig; ferner löst er sich in warmer Natronlauge. Bei 200° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung in Diallylthioharnstoff und theerartige, nicht identificirbare Producte.

R. Bindschedler (1) berichtete über gemeinschaftliche Oxydation *aromatischer Mono-* und *Diamine* als Beitrag zur

(1) Ber. 1883, 864.

Kenntnifs der *Safranine* (1). — Wird *Dimethyl-p-phenylendiamin* (1 Mol.) mit *Dimethylanilin* (1 Mol.) und Chlorzink in wässeriger Lösung bei etwa 30° mit so viel Kaliumdichromat, dafs zwei Atome Sauerstoff abgegeben werden können, behandelt, so scheiden sich nach wenigen Minuten prachtvolle, kupferglänzende Krystalle ab, die der Reihe nach mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen rein sind. Dieser Körper, der den Namen *Dimethylphenylengrün* erhält und die Zusammensetzung $(C_{16}H_{19}N_3 . HCl)_2 . ZnCl_2$ besitzt, löst sich mit grüner Farbe leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol und Aether, färbt Seide gelbgrün und ist im Allgemeinen sehr vergänglich. Die Bildung der Farbbase erfolgt nach der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 + O_2 = C_{16}H_{19}N_3 + 2 H_2O$. Wird bei der Darstellung des Farbstoffs das Zinkchlorid durch Quecksilberchlorid ersetzt, so entsteht das gleichfalls hübsch krystallisirende *Quecksilberdoppelsalz* $(C_{16}H_{19}N_3 . HCl)_2 . HgCl_2$. Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere Reductionsmittel führen den neuen Farbstoff in die Leukobase über. Um diese rein zu erhalten, wurde die wässerige Lösung des Quecksilberdoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren wiederholt aus Ligroïn, Petroleum und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Es wurde die Leukobase auf diese Weise in grofsen, quadratischen, schwach strohgelben Tafeln gewonnen. Dieselbe, das *Leukodimethylphenylengrün*, hat eine der Formel $C_{16}H_{21}N_3$ entsprechende Zusammensetzung, sie ist *Tetramethyldiamidodiphenylamin*, $HN=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Die Leukobase schmilzt bei 119° (uncorrigirt); die verschiedenartigsten Oxydationsmittel führen sie wieder in das Grün über. Ein *Homologes* dieses Farbstoffs entsteht, wenn das Dimethyl-p-phenylendiamin durch *Diäthyl-p-phenylendiamin* ersetzt wird, doch scheidet die gleichfalls intensiv grüne Lösung kein Zinkdoppelsalz ab und der Farbstoff zersetzt sich bald. Wendet man statt Chlorzink Quecksilberchlorid an, so werden in der Kälte glänzende, kupferrothe Kry-

(1) JB. f. 1880, 582.

stalle erhalten, die in der Wärme zersetzt werden. — Wird das Zinksalz des Dimethylphenylengrüns mit essigs. Anilin (1 Mol.) durch Kaliumdichromat in der Siedehitze oxydirt, so entsteht ein prachtvoll violetter Farbstoff, ein *Tetramethylphenylensafranin*, $C_{22}H_{22}N_4$. Der Körper fluoresirt in wässeriger, besser noch in alkalischer Lösung schön und schliefst sich in seinem chemischen Verhalten dem bis jetzt bekannten Safranin völlig an. Das *Chlorhydrat* löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, das *salpeters. Salz* ($+ H_2O$) krystallisirt dagegen ausgezeichnet und ist leicht rein zu erhalten. Letzteres Salz ist bräunlichviolett und wird in rauhen matten Krystallen erhalten. Das *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{22}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich. Die Bildung des Farbstoffs erfolgt nach der Gleichung : $C_{16}H_{19}N_3 + C_6H_5NH_2 + O_2 = C_{22}H_{22}N_4 + 2H_2O$. Durch Substitution des Anilins durch *o-* oder *p-Toluidin*, *Xylidin* u. s. w., nicht aber durch *Dimethylanilin*, werden ähnlich gefärbte Homologe des Tetramethylphenylensafranins gewonnen. — Durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) mit Kaliumdichromat entsteht ein fuchsinrother *Farbstoff*, das *Dimethylphenylensafranin*, $C_{20}H_{18}N_4$, dessen *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{18}N_4 . HCl$, in Wasser und Alkohol viel schwieriger löslich ist als das des obigen Safranins und daher, namentlich aus Alkohol, leicht rein gewonnen werden kann. Das *Chloroplatinat* hat die Zusammensetzung $(C_{20}H_{18}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4$. Das *Nitrat* ist schwer löslich. Die Entstehung des Farbstoffs geschieht nach der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 + 2C_6H_5NH_2 + O_4 = C_{20}H_{18}N_4 + 4H_2O$. Ersetzt man wieder das Anilin durch andere Monoamine, wie *o-Toluidin*, *o-* und *p-Toluidin* zusammen, nicht aber p-Toluidin allein, so entstehen *Homologe* des Dimethylphenylensafranins. — Die Muttersubstanz aller Safranine, das *Phenylensafranin*, $C_{18}H_{14}N_4$, liefs sich durch gemeinschaftliche Oxydation von *p-Phenylendiamin* und *Anilin* gewinnen. 3 kg reines Anilin wurden, wie bei der gewöhnlichen Safraninbereitung, mit salpetriger Säure behandelt, sodann wurde mit Zink und Salzsäure reducirt, mit Kaliumdichromat oxydirt, mit Kalkmilch neutralisirt, schliefslich der Farbstoff mit

Kochsalz ausgefällt. Es ergaben sich so etwa 410 g Farbstoff, der aus salzs. Phenylensafranin bestand. Dasselbe, $C_{18}H_{14}N_4 . HCl$, ist sehr hygroskopisch. Das *salpeters. Salz* hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_4 . HNO_3$. Der Farbstoff entsteht nach der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)_2 + 2(C_6H_5NH_2) + O_4 = C_{18}H_{14}N_4 + 4H_2O$. Das salpeters. Salz ist grün, metallisch glänzend, in Alkohol und Wasser schwer löslich; es krystallisirt aus verdünnter, wässeriger Lösung in mikroskopischen, orthorhombischen Blättchen, an welchen die makrodiagonalen Ecken oft grade abgestumpft sind, so daſs die Blättchen sechsseitig erscheinen. Durch Fällen mit Platinchlorid lieſs sich das *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{14}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, erhalten. — Um zu bestimmen, wie viel Atome Wasserstoff bei der Reduction der Safranine aufgenommen werden, wurde eine gewogene Menge reinen Phenylensafranins in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer titrirten Lösung von schwefels. Eisen-Ammonium reducirt. Es stellte sich dabei heraus, daſs beim Uebergang in die Leukoverbindung 4 Atome Wasserstoff eintraten. Das *Leukophenylensafranin* hat demnach die Formel $C_{18}H_{18}N_4$. — Die Zusammensetzung aller *Safranine* (1) wird durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ ausgedrückt.

O. Hinsberg (2) hat die *Anhydroamidooxalyltoluidsäure* (3) näher untersucht und Derivate derselben dargestellt. Die Säure entsteht auch durch Erhitzen des *sauren oxals. Diamidotoluols* auf etwa 160°, sowie beim Kochen desselben mit Eisessig. Dieſs saure Salz wird aus der ätherischen Lösung des Diamidotoluols durch überschüssige Oxalsäure ausgefällt; lufttrocken hat es die Zusammensetzung : $C_6H_3(CH_3)(NH_3O-CO-COOH)_2 . H_2O$. Seine Umwandlung in die Anhydrosäure erfolgt ganz glatt, es treten dabei Kohlensäure und Kohlenoxyd auf. Das *Silbersalz* der Anhydrosäure enthält zwei Atome Silber, es ist wie die anderen Salze ziemlich zersetzlich. Aus der Säure oder den Salzen mit Hülfe von Jodmethyl, Chlorbenzyl und Chlorbenzoyl Derivate derselben zu erhalten, gelang nicht, da entweder keine oder zu heftige Reaction eintrat. Als die trockne

(1) Vgl. JB. f. 1880, 582. — (2) Ber. 1883, 1531. — (3) JB. f. 1882, 538.

Säure mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) so lange auf 160 bis 180° erhitzt wurde, bis die Entwicklung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid aufhörte und das beim Erkalten krystallinisch erstarrte Rohproduct aus Chloroform, Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt wurde, resultirten weiſse, bei 114 bis 115° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform und Aether sehr leicht lösliche Nadeln des *Chlorids* der *Anhydroamidooxalyltoluidsäure*, $C_6H_3(CH_3)=[-N=C-Cl,-N=C-Cl]$ (die beiden C durch eine Bindung verbunden). Dasselbe bleibt beim Kochen mit Wasser, verdünnter Natronlauge, wässerigem und alkoholischem Ammoniak unverändert; auch Silbernitrat und Silberoxyd greifen es in kochender alkoholischer Lösung nicht an. Bei langem Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Anhydrosäure zurückgebildet. Wird das Chlorid mit Zink und Eisessig oder Salzsäure, oder mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in wasserfreien Lösungen reducirt, so entstehen tiefblaue Lösungen und ein Theil des Reductionsproductes fällt in schwarzen Flocken aus, die sich in Aceton mit schön blauer Farbe lösen. Der Farbstoff ist unbeständig und setzt sich mit Wasser sofort unter Bildung einer weiſsen neutralen Verbindung um, die durch Zink und Eisessig wieder in den blauen Körper übergeführt wird. Natrium liefert mit der alkoholischen Lösung des Chlorids eine feste neutrale Verbindung; Eisessig und Jodwasserstoffsäure erzeugen bei 200° nur braune Harze.

J. L. Howe (1) erhielt durch Erhitzen von *Anhydrobenzdiamidobenzol* (2) in geschlossenem Rohre mit überschüssigem Jodcyan und Benzol auf 100° dunkelrothe Krystalle des *Trijodids* einer Anhydrobase, $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5 . J_2)-NH-] . HJ$, während die Benzollösung beim Eindampfen ein *Nitril* $C_{13}H_9N_2CN$ jener Anhydrobase als dunkle krystallinische Masse lieferte, die zum gröſsten Theile in heiſsem Ligroïn vom Siedepunkte 60 bis 70° löslich war und daraus in kleinen glänzenden, citronengelben Tafeln vom Schmelzpunkt 105,5° (corrigirt) krystallisirte. Das

(1) Am. Chem. J. 5, 415. — (2) JB. f. 1881, 488.

Nitril wird selbst durch sehr hohe Temperatur nicht zersetzt; es destillirt langsam mit Wasserdampf und zwar nahezu farblos. Es löst sich leicht in Alkohol, kaltem Benzol und heifsem Petroleumäther, sehr wenig in kaltem Petroleumäther, nicht in Wasser, sehr leicht in Chloroform, Eisessig und Aceton. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge giebt das Nitril Ammoniak und die ursprüngliche Anhydrobase. Auch bei allmählichem Erhitzen mit Wasser auf 250° wird es zum Theile in jene Körper zersetzt, während die Hauptmenge unverändert bleibt. In einer beträchtlich unter 0° gehaltenen und auch unterhalb 0° bereiteten gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Salzsäure löst sich das Nitril unter Bildung des Chlorhydrats der Anhydrobase. Mit Natriumamalgam und Wasser behandelt geht das Nitril in die Anhydrobase über. Howe glaubt, dafs es die Constitution C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-N(CN)-] besitze.

Derselbe (1) hat die Bildung der *Aethylderivate* des *Anhydrobenzdiamidobenzols* (2), C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-NH-], untersucht, um zu constatiren, wann Mono- und wann Diäthylderivate entstehen. Bei 24stündigem Erhitzen der Anhydrobase mit überschüssigem Jodäthyl auf 120° entsteht eine, strohgelbe Krystalle bildende, Verbindung annähernd gleicher Theile des Jodhydrats der Anhydrobase und des Jodids ihres Diäthylderivats, neben einer geringen Menge rother Krystalle der Trijodide. Ein Monoäthylderivat wurde nicht erhalten. Das aus seinem Jodide mit Kalilauge abgeschiedene *Diäthylanhydrobenzdiamidobenzolhydroxyd* (3) schmilzt nicht bei 132°, sondern bei 136° (corrigirt). Die farblosen monoklinen Prismen desselben zeigen die Flächen ∞P und 0P. Wasser und Alkalien lösen es nicht, Petroleumäther nur schwer, kalter Alkohol, Aether und Aceton leicht, Benzol und Chloroform sehr leicht. Das *Jodid* der Base enthält im Gegensatz zu den Angaben von Hübner und Simon (4) ein Mol. Krystallwasser. Es krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in farblosen Nadeln oder Prismen von hell

(1) Am. Chem. J. 5, 418. — (2) JB. f. 1881, 438. — (3) JB. f. 1879, 447; f. 1881, 446. — (4) JB. f. 1879, 446.

strohgelber Farbe, die sich leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen. Das *Chlorid*, $C_{13}H_9N_2(C_2H_5)_2Cl . 2H_2O$, verliert das Krystallwasser nicht erst bei 125°, wie Hübner und Simon angaben, sondern schon bei 100° oder beim Stehen über Schwefelsäure. Ein zweites Chlorid, welches auch noch ein Mol. HCl und mehrere Mol. Wasser enthält, krystallisirt aus sehr concentrirter saurer Lösung aus. Nach dem Trocknen bei 130° enthält es noch zwei Mol. Wasser, die es unterhalb 165° gleichzeitig mit einem Mol. Salzsäure verliert, sodafs das Anhydrid jenes ersten Chlorids entsteht. Beim Erhitzen des Monochlorids auf mehr als 200° zerfällt es in Aethylchlorid und *Monoäthylanhydrobenzdiamidobenzol*, welches ein in allen Lösungsmitteln aufser Wasser und Petroleumäther sehr leicht, in letzteren nur wenig lösliches, dickes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel bildet. Diese Verbindung, $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-N(C_2H_5)-]$, schmilzt bei 80 bis 81°; sie besitzt schwächer basische Eigenschaften als die Diäthylverbindung, wie die Unbeständigkeit ihrer Salze zeigt. Beim Kochen derselben mit verdünnten Säuren entstehen Salze des Anhydrobenzdiamidobenzols. Die Salze der diäthylirten Base werden nicht durch starke Säuren, aber durch sehr hohe Temperatur zersetzt. Sie lösen sich viel leichter in Wasser als die der monoäthylirten. *Salze. Monoäthylanhydrobenzdiamidobenzol* (+ $3H_2O$) bildet feine kurze, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich etwas oberhalb 100° zersetzen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer, in Petroleumäther, Benzol, Aether und Chloroform nicht, in heifsem Wasser, Alkohol und Aceton wenig löslicher Niederschlag. Das *salpetersaure Salz*, $C_{15}H_{14}N_2 . HNO_3 . H_2O$, krystallisirt in schönen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

R. Pieper (1) hat vier metamere *Benzoylanisyläthylhydroxylamine* erhalten, also zwei weitere gleich zusammengesetzte Verbindungen wie Eiseler's (2) Benzanishydroxamsäure-Aethyläther und Anisbenzhydroxamsäure-Aethyläther. Den

(1) Ann. Chem. 217, 1. — (2) JB. f. 1875, 688.

Schmelzpunkt des aus benzanishydroxams. Silber und Jodäthyl entstehenden Aethers giebt Pieper zu 74° (uncorr.) an, während Eiseler 69° gefunden hatte, und nennt den Körper *α-Benzanishydroxamsäure-Aethyläther*, α–$N(C_7\overset{1}{H}_5O, C_8\overset{2}{H}_7O_2, C_2\overset{3}{H}_5)O$. Nach Barner krystallisirt die Verbindung monoklin, mit dem Axenverhältniſs à : b̄ : ć = 1,51813 : 1 : 0,66584 und den Formen ∞P∞̄(100), ∞P(110), —P(111), P(1̄11) und P∞̄(1̄01). Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zum klinodiagonalen Hauptschnitte. Bei der Zersetzung mit Kalilauge liefert dieser Aether neben Anissäure α-Aethylbenzhydroxamsäure (Schmelzpunkt 54°). — Durch Einwirkung von Chloranisyl auf eine Lösung von Aethylbenzhydroxamsäure in wässeriger Alkalilauge, Digeriren des Reactionsproductes mit Sodalösung und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Aether wurde *β-Benzanishydroxamsäure-Aethyläther*, β–$N(C_7\overset{1}{H}_5O, C_8\overset{2}{H}_7O_2, C_2\overset{3}{H}_5)O$, in bei 89° schmelzenden, nach Bertram monoklinen Krystallen erhalten, deren Axenverhältnisse à : b̄ : ć = 0,748118 : 1 : 0,802848, deren Neigungswinkel β = 75°21′15″ ist, und an welchen sich die Formen P(1̄11), ∞P(110), ∞P∞̄(100) und ∞P∞̆(010) beobachten lassen. Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem klinodiagonalen Hauptschnitte. Durch ganz concentrirte Kalilauge wird der Aether gespalten, wobei *β-Aethylbenzhydroxamsäure* (Schmelzpunkt 67 bis 68°) entsteht. Tenne beobachtete an den Krystallen derselben den Winkel 0P : ∞P∞̄ = β = 86,4° den Austritt der optischen Axen auf 0P und ∞P∞̄ und für Natriumlicht den Winkel der optischen Axen zu 72,5° (in Oel). Beim Erhitzen des β-Benzanishydroxamsäure-Aethyläthers über seinen Schmelzpunkt zerfällt er plötzlich in Benzonitril, Anissäure und Aldehyd, nach der Gleichung : $N(CO\overset{1}{C}_6H_5, C_8\overset{2}{H}_7O_2, C_2\overset{3}{H}_5)O = NCC_6H_5 + C_8H_7O_2OH + C_2H_4O$. — Der schon von Eiseler (a. a. O.) beschriebene und nach Dessen Methode von Pieper dargestellte *Anisbenzhydroxamsäure-Aethyläther*, $N(C_8\overset{1}{H}_7O_2, C_7\overset{2}{H}_5O, C_2\overset{3}{H}_5)O$, krystallisirt nach C. Klein triklin. — Das

von Lossen (1) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die Silberverbindung des Benzhydroxamsäure-Aethyläthers erhaltene *Benzäthylbenzhydroxylamin*, $N(\overset{1}{C_7H_5O}, \overset{2}{C_2H_5}, \overset{3}{C_7H_5O})O$, gewann Pieper auch durch directes Hinzufügen von Chlorbenzoyl zu einer alkalischen Lösung von Benzhydroxamsäure-Aethyläther, Waschen des Products mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther. Das Benzäthylbenzhydroxylamin krystallisirt in rhombischen, bei 48 bis 49° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Petroleum löslichen Krystallen. Rinne beobachtete daran nach Klein's Angabe das Axenverhältniſs $\breve{a} : \bar{b} : c = 0,6242293 : 1 : 2,5873036$ und die Formen (001)0P, (111)P und (102)$^1/_2$P$\bar{\infty}$. Die Ebene der optischen Axen war parallel 100(∞P$\bar{\infty}$). — Durch Behandeln des mit 3 Thln. Petroleumäther übergossenen Silbersalzes des Benzhydroxamsäure-Aethyläthers mit Chloranisyl, Abfiltriren nach 24 Stunden, Ausziehen der festen Masse mit Aether und Umkrystallisiren des in Sodalösung unlöslichen Theiles des Verdunstungsrückstandes des letzteren aus Aether wurde das bei 64° schmelzende *Benzoyläthylanisylhydroxylamin*, $N(\overset{1}{C_7H_5O}, \overset{2}{C_2H_5}, \overset{3}{C_8H_7O_2})O$, erhalten. Die Krystalle desselben gehören nach Rinne dem triklinen System an, das Axenverhältniſs ist $\breve{a} : \bar{b} : c = 0,7727191 : 1 : 0,8549157$; die gemessenen Winkel sind: A = 95°16'42'', B = 110°07'30'', C = 95°11'18'' und α = 93°39'58'', β = 110°47'45'', γ = 93°32'07''; die beobachteten Formen : ∞P$\bar{\infty}$(100), ∞P$\breve{\infty}$(010), 0P(001), ,P($\bar{1}$11), P,($\bar{1}\bar{1}$1), ∞',P(1$\bar{1}$0) und 'P,$\breve{\infty}$(0$\bar{1}$1). Der Körper ist ziemlich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Petroleumäther und Wasser löslich. Durch concentrirte Kalilauge (1 : 1) wird er bei längerem Erhitzen auf freiem Feuer partiell in Benzhydroxamsäure-Aethyläther und Anissäure zersetzt. Durch Spaltung mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 im geschlossenen Rohre bei 100° entstanden salzs. Aethylhydroxylamin, Benzoë-

(1) JB. f. 1877, 457.

säure und Anissäure. Das Chloroplatinat dieses Salzes wurde aus der alkoholischen Lösung durch Aether als hellgelbes, leicht in absolutem Alkohol lösliches, daraus in rothgelben Prismen krystallisirendes Pulver gefällt. Bei sehr gemäfsigter Einwirkung stark verdünnter Salzsäure entstehen zunächst Benzhydroxamsäure-Aethyläther und Anissäure. Destillation zersetzt das Benzoyläthylanisylhydroxylamin glatt in Cyansäure-Phenyläther und Anissäureäther. — *Anishydroxamsäure-Aethyläther*, $N(C_8\overset{1}{H}_7O_2, \overset{2}{C_2}H_5)HO$, erhielt Pieper durch Schütteln einer mit kohlens. Natrium übersättigten Aethylhydroxylaminchlorhydratlösung mit Chloranisyl, Behandeln des festen Reactionsproductes mit Kalilauge, Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung und Krystallisiren der Fällung aus Aether in bei 84° schmelzenden, gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen, die nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich sind. Salzsäure verseift den Körper in der Hitze, wobei Anissäure und Aethylhydroxylamin auftreten. Derselbe zeigt schwach saure Eigenschaften, mit Kalilauge liefert er das Kaliumsalz. Durch Zusatz von Chlorbenzoyl zu einer wässerigen Lösung des letzteren, Behandeln des festen Theiles der Masse nach 24 Stunden mit schwacher Alkalilösung, Lösen in Aether und Krystallisirenlassen wurde *Anisyläthylbenzoylhydroxylamin*, $N(C_8\overset{1}{H}_7O_2, C_2\overset{2}{H}_5, C_7\overset{3}{H}_5O)O$, in bei 93 bis 94° schmelzenden, farblosen, nach Klein monoklinen Krystallen erhalten, die schwerer in Aether und Alkohol als die des Benzoyläthylanisylhydroxylamins, in Petroleumäther und Wasser nicht löslich waren. Beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter wässeriger Kalilauge lieferte der Körper Anishydroxamsäure-Aethyläther, Benzoësäure und etwas Anissäure. Ein halbstündiges Erwärmen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 erzeugte dieselben Producte und Aethylhydroxylamin. Die Spaltung durch Hitze verläuft nicht nach einfacher Gleichung; neben kohliger Masse und ziemlich viel Gas von Aldehydgeruch resultirte ein nach Cyansäurephenyläther riechendes Destillat, das beim Stehen einen bei 224° schmelzenden Körper absetzte und nach Entfernung beider eine nach Anissäureäther riechende,

bei 250° siedende, bei der Verseifung Anissäure liefernde Flüssigkeit ergab. — Die Verschiedenheit der in Vorstehendem besprochenen Benzoylanisyläthylhydroxylamine hängt zusammen mit der Reihenfolge des Eintritts der substituirenden Radicale in das Hydroxylamin.

G. Mazzara (1) liefs concentrirte Schwefelsäure (100 g) auf ein Gemisch von Anilin (36 g), Nitrobenzol (24 g) und Benzaldehyd (50 g) einwirken, indem Er sie nach und nach eintrug, wobei die Masse sich stark erwärmte und zunächst fest wurde. Bei weiterem Säurezusatze wird die Masse wieder flüssig und bei späterem Erhitzen am Rückflufskühler im Sandbade findet bei 150 bis 160° eine Reaction statt, unter Entweichen eines mit blauvioletter Farbe brennenden Gases. Nach zweistündiger Einwirkung wurde mit Dampf unverändertes Nitrobenzol und Benzaldehyd abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser versetzt, wodurch sich ein Harz abschied und eine rothe Lösung resultirte. Diese wurde mit Natriumcarbonatlösung fractionirt gefällt. Der erste Niederschlag schmolz theilweise bei 160°, während der Rest, welcher aus jenem durch Wasser fällbaren Harze bestand, unschmelzbar war. Die zweite Fällung schmolz zum Theil bei 80°, der Rest zwischen 130 und 160°. Als die Flüssigkeit beinahe neutralisirt worden war, schied sich eine unter 80° schmelzende Substanz ab. Diese wurde in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 20 Thle. Wasser) gelöst, das Filtrat abermals fractionirt mit kohlens. Natrium ausgefällt. Die erste Fraction schmolz bei 82°, wonach sie eine rothschwarze Farbe und grünen Reflex zeigte. Sie ist in Benzol sehr wenig, ferner in Aether und ziemlich leicht in Alkohol löslich. Durch Behandeln der Substanz mit concentrirter Salzsäure werden kleine granatrothe Krystalle erhalten, die in Alkohol sehr leicht mit violetter Färbung, ebenso in Wasser löslich sind. Das *pikrins. Salz der Base* wird als röthlicher, krystallwasserhaltiger, in Alkohol löslicher Niederschlag aus der wässerigen Lösung des *Chlorhydrates* gefällt. Das *weins.* und das *oxals.*

(1) Gazz. chim. ital. 12, 527.

Salz sind rothbraune, in Alkohol lösliche Niederschläge. Quecksilberchlorid sowie Kaliumdichromat erzeugen mit der Lösung des salzs. Salzes Niederschläge. *Platinchlorid* ruft in der concentrirten alkoholischen Lösung einen gelbröthlichen, in der wässerigen einen braunen Niederschlag hervor, der Krystallwasser enthält. Eine Formel dieser Base ist noch nicht aufgestellt worden.

E. Besthorn und O. Fischer (1) fanden die Dampfdichte des *Flavolins* seiner Formel $C_{16}H_{13}N$ (2) entsprechend. Sein Geruch in reinem Zustande ist nur sehr schwach, doch tritt beim Erwärmen ein deutlich an Chinolinbasen erinnernder Geruch auf. Bei der Nitrirung des Flavolins entstehen mehrere Nitroderivate, deren eines bei der Reduction *Flavanilin (Monoamidoflavolin)* (2) liefert. Zur Darstellung dieses Mononitroderivats löst man Flavolin in 10 Thln. rauchender Salpetersäure, erhitzt so lange auf 50 bis 60° bis eine Probe beim Neutralisiren einen gelben Niederschlag ergiebt, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge. Dem so erhaltenen Niederschlage der Nitroproducte entzieht man durch kalte Salzsäure das noch schwach basische Eigenschaften besitzende *Mononitroflavolin*, welches durch Alkalizusatz als röthlichgelber Körper wieder ausgefällt wird. Durch Reduction mit Zink und Eisessig geht es in Flavanilin über. — Die Darstellung von *Flavenol* aus Flavanilin kann auch in folgender Weise bewerkstelligt werden. Man versetzt die stark verdünnte salzsaure Lösung des Farbstoffes, wie früher angegeben, mit salpetrigs. Natrium und kocht später auf, doch versetzt man danach nicht mit Ammoniak, sondern mit concentrirter Salzsäure. Das nach dem Erkalten in farblosen Nadeln ausgeschiedene salzs. Flavenol wird, falls es noch gefärbt sein sollte, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Ammoniak zersetzt sowie das erhaltene Flavenol einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Das *salzs.* und *schwefels. Flavenol* enthalten Krystallwasser. Die Salze werden beim Trocknen

(1) Ber. 1883, 68. — (2) JB. f. 1882, technische Chemie, aus Ber. 1882, 1500 (Fischer, O. und Rudolph, Ch.).

oder beim Liegen an der Luft gelb. Die Alkalisalze des Flavenols sind intensiv gelb gefärbt; sie krystallisiren in Blättchen oder Tafeln und haben geringes Färbevermögen. Das *Natriumsalz* wird aus mäfsig verdünnter Lösung in schönen gelben, sehr leicht in Wasser, schwerer in überschüssigem Alkali löslichen Blättchen gewonnen. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus der Mischung von alkoholischer Flavenollösung und starker Ammoniakflüssigkeit allmählich in schönen goldgelben, in Wasser leicht löslichen Tafeln ab. Durch Kochen des Flavenols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid während einer Stunde, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Alkali und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Flocken aus Alkohol wird *Monoacetylflavenol*, $C_{16}H_{12}NO(C_2H_3O)$, in langen prächtigen Nadeln oder in schmalen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° erhalten. — Zum Zweck der Oxydation lösten Sie 5 g Flavenol in wenig sehr verdünnter Natronlauge, fügten eine kalt gesättigte Lösung von übermangans. Kalium allmählich hinzu und erwärmten nach Aufhören der Einwirkung in der Kälte auf dem Wasserbade. Im Ganzen setzten Sie 30 g übermangans. Kalium hinzu. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salpetersäure beinahe neutralisirt, eingeengt, der auskrystallisirende Salpeter entfernt, die Flüssigkeit jetzt mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit salpeters. Blei ausgefällt. Der mit Wasser gewaschene Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und die so in gelben Nadeln erhaltene Säure aus wenig Wasser umkrystallisirt. Dieselbe schmilzt bei 182° unter starker Zersetzung, wobei ein nach Chinolinbasen riechendes öliges Destillat resultirt. Dasselbe Oel entsteht in sehr reichlicher Menge beim Erhitzen der Säure mit Kalkhydrat. Das aus demselben gewonnene *Platindoppelsalz* bildet schmale Blättchen, die nach dem Trocknen bei 105° 28,0 Proc. Platin enthalten, während das entsprechende Methylchinolin-(Lepidin-)salz 27,95 Proc. Platin enthalten müfste. Es lag somit wohl ein *Lepidin* vor, wonach das Oxydationsproduct des Flavenols eine *Lepidincarbonsäure* sein würde, und zwar zufolge der Analyse ihres Silber- und Platinsalzes eine *Monocarbonsäure*, $C_{11}H_9NO_2$. Dieses *Chlorplatindoppelsalz*, bei

100° getrocknet $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$, bildet schöne goldgelbe, flache Tafeln. Das *Baryum-*, *Blei-* und *Silbersalz* sind in kaltem Wasser schwer löslich; letzteres ist ein voluminöser, ziemlich lichtbeständiger, beim Kochen dichter werdender Niederschlag. Das *Nickelsalz* ist leicht löslich. — Wendet man auf 1 Thl. Flavenol, statt 6 Thle., 9 Thle. übermangans. Kalium an, so entsteht *Picolintricarbonsäure*, die ebenfalls durch das Bleisalz gereinigt wurde. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in glänzenden farblosen Nadeln von der Formel $C_9H_7NO_6 . 2H_2O$. Das frisch gefällte gelatinöse *Silbersalz*, $C_9H_4NO_6Ag_3$, wird beim Kochen dichter; es ist ziemlich lichtbeständig. Bei 230 bis 232° schmilzt die Säure unter Zersetzung und Auftreten eines weifsen krystallinischen Sublimats. Das *Calcium-*, *Baryum-* und *Bleisalz* sind weifs, schwer löslich. Beim Glühen mit Calcium- oder Baryumhydrat liefert die Säure ein dünnflüssiges, nach Pyridinbasen riechendes Destillat. — Dem Flavenol resp. Flavolin schreiben Besthorn und Fischer die Constitution $C_{10}H_8N(C_6H_4OH)$ resp. $C_{10}H_8N(C_6H_5)$ zu, wonach letzteres *Phenyllepidin* wäre, während das *Flavanilin* als *Monoamidophenyllepidin* aufgefafst wird. Die Entstehung des Flavanilins aus dem Acetanilid wird so aufgefafst, als ob zuerst o-Amidoacetophenon sich bilde, wovon 2 Mol. unter Wasserabspaltung in Flavanilin übergehen. In der That wurde, als man die Einwirkung des Chlorzinks auf Acetanilid mit dem Beginn der Farbbildung unterbrach, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure auszog und durch die Lösung nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natrium Dampf leitete, neben Anilin ein nach o-Amidoacetophenon (1) riechendes Oel allerdings nur in sehr geringer Menge erhalten, das auch die Fichtenspahnreaction zeigte. Ferner entstand aus reinem *o-Amidoacetophenon* beim Erhitzen mit Chlorzink auf 230° thatsächlich Flavanilin. Dieses entsteht auch, wenn Acetylchlorid bei 100° auf schwefels. Anilin oder Acetanilid in Gegenwart von Chlorzink einwirkt. *Propionanilid* giebt ebenfalls einen gelben Farbstoff, *Formanilid* aber nicht, sondern schön krystallisirte farb-

(1) JB. f. 1882, 949 f.

lose Derivate, die noch zu untersuchen sind. — Die aus *Diphenylamin*, Eisessig und Chlorzink früher (1) erhaltene Base wurde durch Ueberführung in das schön krystallisirende *Chlorhydrat* $C_{14}H_{11}N . HCl$ gereinigt. Sie selbst krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 92 bis 94° schmelzenden Tafeln von der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$. Die Base entsteht nach der Gleichung: $C_{12}H_{11}N + C_2H_4O_2 - 2H_2O = C_{14}H_{11}N$, sie gehört nicht zum Typus des Flavanilins. Das salzs. Salz krystallisirt in schönen gelben Blättchen; es besitzt in verdünnter wässeriger Lösung schöne blaugrüne Fluorescenz. Wasser zersetzt dasselbe nicht.

C. Liebermann (2) hat die beiden von Ihm (3) durch Erhitzen von *Fuchsin* mit Wasser auf 270° neben Dioxybenzophenon (4) erhaltenen stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte des *Rosanilins* näher untersucht. Das von den früheren Versuchen noch disponible Gemisch beider Producte bildete röthliche Nadeln, die sich in kalten Säuren und Alkalien sowie in viel siedendem Wasser ziemlich vollständig lösten. Zur Reindarstellung der Verbindungen wurde dieſs Gemenge in wenig Salzsäure gelöst, etwa 20 Vol. Wasser zugesetzt, die erfolgte harzige Abscheidung abfiltrirt, das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt, die in groſser Menge ausgefallenen schwach röthlichen Nadeln nach 24 Stunden abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und der starke Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat gab mit Ammoniak abermals eine schwache Fällung, die sowohl in überschüssigem Ammoniak als in Salzsäure löslich war. — Obiger Ammoniakniederschlag war in Alkali noch sehr stark löslich, er wurde daher zuerst mit kaltem, dann mit warmem Ammoniak, zuletzt so lange mit heiſser verdünnter Kalilauge ausgezogen, bis diese selbst nahe am Siedepunkte nicht mehr davon löste als reines Wasser. Die jetzt auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich gewordene Substanz lieſs sich aus wässerigem Alkohol umkrystallisiren. Der Analyse nach war sie *Diamidohomobenzophenon*, $CO=[-C_6H_4NH_2, -C_6H_3$

(1) JB. f. 1882 O. Fischer und C. Rudolf, S. 1491 f. — (2) Ber. 1883, 1927. — (3) JB. f. 1872, 666. — (4) JB. f. 1878, 681.

$(CH_3)NH_2]$. Die Verbindung stellt farblose bis röthliche, in verdünnter Salzsäure leicht, in Alkalien nicht lösliche, etwas über 220° schmelzende Nadeln vor. Durch Erhitzen des Körpers mit 6 Thln. Benzoylchlorid, Eingiefsen des Productes in viel Wasser, mehrfaches Auskochen mit solchem und auch mit Alkohol, sowie Umkrystallisiren aus Eisessig konnte *Dibenzoyldiamidohomobenzophenon*, $CO=[-C_6H_4NH(C_7H_5O), -C_6H_3(CH_3)NH(C_7H_5O)]$, in schönen, fast farblosen, bei 226° schmelzenden Nadeln erhalten werden. — Die beim Neutralisiren der obigen ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure erhaltene Fällung wurde in einer mit 5 Vol. Wasser verdünnten Salzsäure gelöst, aus dem Filtrate durch Neutralisiren mit Ammoniak wieder niedergeschlagen, in kalter verdünnter Kalilauge gelöst und durch genaues Neutralisiren mit Säure wieder gefällt. Schliefslich wurde sie aus verdünntem Alkohol zweimal krystallisirt, wonach sie fast farblose, ohne wesentliche Veränderung sich leicht rothfärbende Nädelchen bildete. Verdünntes Ammoniak löst den Körper schwer. Seiner Zusammensetzung nach ist derselbe ein *Amidooxyhomobenzophenon*, $CO=[-C_6H_4OH, -C_6H_3(CH_3)NH_2]$. Aus demselben und aus dem Diamidohomobenzophenon mit salpetriger Säure ein Homologes des Dioxybenzophenons zu erhalten gelang nicht, sondern es resultirten dabei stets weiter veränderte, stickstoffhaltige Substanzen. Das in gleicher Weise wie die Dibenzoylverbindung des Diamidohomobenzophenons gewonnene *Dibenzoylamidooxyhomobenzophenon*, $CO=[-C_6H_4O(C_7H_5O), -C_6H_3(CH_3)NH(C_7H_5O)]$, ist etwas leichter als jene löslich, es wurde daher aus Alkohol zweimal umkrystallisirt. Es bildete dann farblose, bei 192 bis 193° schmelzende Nadeln.

F. R. Japp (1) hält die von Ihm und Robinson (2) aufgestellte *Lophinformel*, welche diese Verbindung als eine Anhydrobase auffafst, aufrecht gegenüber der von Radziszewski (3) angegebenen Formel. — Die von Zinin (4) durch Zusatz von wässerigem Ammoniak zu einer warmen alkoholischen

(1) Chem. Soc. J. **43**, 9. — (2) JB. f. 1882, 562. — (3) Daselbst, 564. — (4) Ann. Chem. **34**, 190.

Benzillösung erhaltene Verbindung von der empirischen Formel $C_{42}H_{30}N_2O_2$, welche später den Namen *Azobenzil* bekam, schmilzt nach dem Umkyrstallisiren aus Ligroïn und Alkohol bei 115°. Der Körper siedet oberhalb der Quecksilberthermometergrenze, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 250° giebt er Benzoësäure, Chlorammonium und eine harzige Masse. Aus seiner Dampfdichte berechnet sich die Formel $C_{21}H_{15}NO$. Japp nimmt an, daſs bei seiner Bildung zuerst ein Theil des Benzils unter Auftreten von Benzoësäureäthyläther, welchen Zinin nachwies, und Benzaldehyd zerfällt. Letzterer reagirt dann mit einem zweiten Molekül Benzil und einem Molekül Ammoniak unter Bildung von Azobenzil, nach der Gleichung: $C_6H_5{-}CO{-}CO{-}C_6H_5 + C_6H_5CHO + NH_3 = C_6H_5{-}C{-}O{-}C(C_6H_5){=}N{-}C(C_6H_5) + 2\,H_2O$. — Beim Erhitzen von Lophin mit Jodwasserstoffsäure (am besten wendet man ein Gemisch von 1 Vol. stärkster Jodwasserstoffsäure mit 4 Vol. rauchender Salzsäure an) und amorphem Phosphor auf etwas über 300° wird es unter Bildung von Benzoësäure gespalten. Mit Hülfe eines bis 450° gehenden Geiſsler'schen Quecksilberthermometers für hohe Temperaturen wurde der Siedepunkt des Lophins zu 415° (uncorr.) ermittelt. — Während Japp und Robinson (1) durch Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Benzil in Gegenwart von Ammoniak p-Oxylophin gewannen, erhielt Japp bei Anwendung von *Salicylaldehyd* (2 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Benzil (1 Mol.) einen ganz anderen Körper, der die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_2O_4$ hatte. In ähnlicher Weise wirkt *Furfuraldehyd*.

Nach R. Bahrmann (2) liefert zur Darstellung des *Amarins* die Methode von Bertagnini (3) die besten Resultate. Das *essigs. Salz* konnte aus wenig concentrirter Lösung und bei niedriger Temperatur (+ 7°) auch in Krystallen erhalten werden, und zwar in groſsen rhombischen Tafeln. Der Schmelzpunkt

(1) JB. f. 1882, 563. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 295. — (3) JB. f. 1858, 471.

des Amarins wurde zu 113° gefunden. In absolutem Aether gelöstes Amarin giebt mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid einen weißen amorphen Niederschlag von *Amarin-Acetylchlorid*, $C_{21}H_{18}N_2 . CH_3COCl$, dessen kalte alkoholische Lösung sich nach kurzem Stehen, schneller beim Erwärmen, unter Ausscheidung von *Diacetylamarin*, $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2N_2$, in zarten weißen Flocken, trübt. Dieses löst sich schwer in siedendem Alkohol, nicht in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, mäßig concentrirten Mineralsäuren und Alkalien. Bei 268° schmilzt es und in höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch Reiben wird es sehr leicht elektrisch. Das alkoholische Filtrat vom Diacetylamarin enthält salzs. Amarin. — *Amarin-Benzoylchlorid*, $C_{21}H_{18}N_2 . C_6H_5COCl$, entsteht in analoger Weise wie die Acetylverbindung. Es zersetzt sich in kalter alkoholischer Lösung langsamer als diese, unter Auftreten von salzs. Amarin. Eine Lösung von Amarin in kaltem absolutem Alkohol giebt auf Zusatz von Benzoylchlorid in berechneter Menge einen aus kleinen weißen Nädelchen bestehenden Niederschlag, während das Filtrat salzs. Amarin und wenig Benzoësäureäther enthält. Der Niederschlag löst sich nicht in indifferenten Lösungsmitteln, verdünnten Säuren und Alkalien, aber in warmer concentrirter Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung stimmt zur Formel $C_{21}H_{16}(C_6H_5COOC_2H_5)N_2$, eines Amarins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Benzoësäureäther ersetzt sind. Die Constitution dieses Körpers bleibt noch zu erforschen. — Auf Zusatz von 2 Mol. Chlorkohlensäureäther zu 3 Mol. in kaltem Aether gelösten Amarins fällt bald ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus salzs. Amarin und *Dicarboxyäthylamarin*, $C_{21}H_{16}(COOC_2H_5)_2N_2$, besteht. Diese Körper lassen sich durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol trennen, worin das salzs. Amarin gelöst bleibt. Wird das Dicarboxyäthylamarin mit alkoholischem Ammoniak mehrere Tage lang auf 100° erhitzt, so entsteht ein in Alkohol sehr leicht löslicher und daraus umkrystallisirbarer Körper, der nach Zusammensetzung und Verhalten *Dicarboxyäthylamidamarin* $C_{21}H_{16}=[-CON(C_2H_5)H,-COOC_2H_5]N_2$ zu sein scheint. Derselbe krystallisirt in kleinen seideglänzenden Nadeln und giebt mit Säu-

ren gut krystallisirende Salze. Das *salzs. Salz*, $C_{27}H_{27}N_3O_3 . HCl$, stellt stark glänzende, in heifsem Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar. Das *Platindoppelsalz* (+ H_2O) fällt aus heifser Flüssigkeit beim Erkalten in orangefarbigen Krystallen aus. Das *schwefels. Salz* krystallisirt aus heifsem Alkohol in ziemlich grofsen Krystallen. Kochende concentrirte Kalilauge zersetzt die Base unter Auftreten von Bittermandelölgeruch. Für das *Amarin* adoptirt Bahrmann die von Claus und Elbs (1) vorgeschlagene Formel. — Das *Furfurin*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$, schmilzt, wie auch Schiff (2) angab, in reinem Zustande bei 116°. Setzt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol. desselben 1 Mol. Acetylchlorid, so sondert sich bald salzs. Furfurin in weifsen Flocken ab, während aus der Mutterlauge bei längerem Stehen sich *Monoacetylfurfurin*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2$, als weifses, nicht in Wasser, fast nicht in kaltem, leichter in kochendem Alkohol lösliches Pulver ausscheidet. Dasselbe schmilzt bei 248° und zersetzt sich in etwas stärkerer Hitze. Gegen Säuren und Basen ist der Körper indifferent. Er gleicht vollkommen dem von Schiff (3) durch Erhitzen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Monoacetylfurfurin. — Beim Versetzen einer Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit der berechneten Menge Benzoylchlorid scheidet sich nach einigen Minuten ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich in kaltem Alkohol gröfstentheils löst. Beim Erwärmen dieser Lösung fällt ein Körper aus und salzs. Furfurin bleibt gelöst. Der Niederschlag löst sich in Aether und Wasser nicht, in siedendem Chloroform und Eisessig ziemlich leicht. Aus letzterem krystallisirt der Körper in mikroskopischen Nädelchen. Mit Säuren und Basen verbindet er sich nicht. Die Verbindung schmilzt bei circa 290°; in kleinen Portionen kann sie unzersetzt sublimirt werden. Sie wird in gelinder Wärme sehr leicht elektrisch. Die Zusammensetzung kommt der Formel $C_{15}H_{11}(C_6H_5CO, OC_2H_4)O_3N_2$ nahe. Eine mit Benzoylchlorid versetzte alkoholische Furfurinlösung bleibt selbst bei langem Stehen klar. Beim Ueber-

(1) JB. f. 1882, 567. — (2) JB. f. 1877, 725. — (3) Daselbst.

schichten derselben mit Aether scheiden sich dicke glasglänzende Krystalle eines noch näher zu untersuchenden chlorhaltigen Körpers aus. — Eine Lösung von Furfurin (2 Mol.) in absolutem Aether giebt mit Chlorkohlensäureäther (1 Mol.) rasch einen krystallinischen weifsen Niederschlag. Aus seiner Lösung in heifsem Alkohol krystallisiren beim Erkalten harte glänzende Prismen von *Carboxyäthylfurfurin*, $C_{15}H_{11}(COOC_2H_5)O_3N_2$, mit dem Schmelzpunkte 124°, welche von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden. Die Mutterlauge enthält salzs. Furfurin. Nach der Ansicht Bahrmann's entspricht die Constitution des Furfurins auf's Genaueste der des Amarins.

Ad. Claus und K. Elbs (1) erhielten *Monobenzylamarin* durch Reaction von Benzylbromid mit *Amarinsilber*. Letzteres liefs sich leicht rein erhalten und zwar in Form kleiner, glänzender, fast farbloser Krystallkörnchen, wenn *Amarin* in einer genügenden Menge Alkohol gelöst, die berechnete oder eine überschüssige Menge Silbernitrat in hinreichend viel Wasser gelöst hinzugefügt und die klare Mischung mit etwas concentrirter wässeriger Ammoniaklösung überschichtet wurde. Die Ausscheidung des Silbersalzes dauerte 1 bis 2 Tage. Dafs dieselbe auch bei Anwendung von zwei oder mehr Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. Amarin immer nur ein Atom Silber enthält, wie die Formel $C_{21}H_{17}N_2Ag$ zeigt, sehen Dieselben als eine Stütze für die von Ihnen (2) vorgeschlagene Constitutionsformel des Amarins an. Das Silbersalz ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, in concentrirter Ammoniaklösung nur spurenweise löslich. Krystallwasser enthält es nicht; bei langsamem Erhitzen an der Luft scheidet es metallisches Silber ab, während reines *Lophin* in theoretischer Menge sublimirt. — Um nun das Monobenzylamarin zu erhalten, wurde das Amarinsilber mit genau 1 Mol. Benzylbromid im geschlossenen Gefäfse einige Zeit auf 100° erhitzt, die Masse mit Aether extrahirt und der Auszug verdunstet. Die in Form eines farblosen durchsichtigen Harzes hinterbleibende Base konnte nicht krystallisirt

(1) Ber. 1883, 1272. — (2) JB. f. 1882, 567.

gewonnen werden. Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, lösen dieselbe. Das *Chloroplatinat* fällt aus salzs. Lösung schön goldgelb und krystallinisch aus. Es enthält Krystallwasser, dessen Menge noch zu bestimmen ist; das trockene Salz hat die Zusammensetzung $[C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. Unterschiedlich vom Dibenzylamarin (1) wird das Monobenzylamarin beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig fast ebenso leicht oxydirt wie das Amarin. Was dabei entsteht, ist noch zu eruiren.

Nach C. Liebermann (2) bilden sich die *Isonitrile* des *α*- und *β-Naphtylamins* viel weniger glatt als das Phenylisonitril. Das Product der Reaction der Amine auf Chloroform und alkoholisches Kali wurde nach Verjagen des Alkohols und Chloroforms mit Aether ausgezogen, dieser mit etwas sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, sodann wieder durch etwas Kali entsäuert. Beim Verdunsten hinterläfst der Aether ein nach Isonitril riechendes Harz, dessen Benzollösung mit Ligroïn versetzt, vom Niederschlage getrennt und verdunstet wird. Nach wiederholter Ausführung dieser Operationen wird das Product in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Während das *α-Naphtoïsonitril* fast amorph ist, krystallisirt die *β-Verbindung* in bei 54° schmelzenden Nädelchen. Alkohol, Aether und Benzol lösen diese Isonitrile leicht. Die Ausbeute ist gering.

G. Benz (3) hat zur Ueberführung des *α*- und *β-Naphtols* in *Naphtylamine* statt des Chlorzinkammoniaks (4) *Chlorcalciumammoniak* angewandt. Zur Darstellung des letzteren leitet man über trocknes Chlorcalcium Ammoniakgas, wobei jenes unter starker Wärmeentwickelung in ein weifses Pulver zerfällt. Mit *β*-Naphtol liefert das Chlorcalciumammoniak weit weniger secundäres und mehr primäres Amin als das Chlorzinkammoniak (4). 1 Thl. *β*-Naphtol wird am besten mit 4 Thln. Chlorcalciumammoniak im geschlossenen Rohre 8 Stunden auf 260 bis 270° erhitzt. Die salzs. Lösung des Röhreninhaltes enthielt bedeu-

(1) JB. f. 1882, 566. — (2) Ber. 1883, 1640 (1). — (3) Ber. 1883, 8. — (4) Vgl. die JB. f. 1882, 567 gelegentlich der Abhandl. von Calm citirten Stellen.

tende Mengen *β-Naphtylamin*, der in Salzsäure unlösliche Theil neben unangegriffenem β-Naphtol, welches mit kochender Natronlauge ausgezogen werden konnte, einen in Aether und Alkohol schwer, in kochendem Benzol ziemlich leicht löslichen Körper, der beim Erkalten in kleinen gefärbten, durch Waschen mit kaltem Alkohol fast farblos werdenden, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 170 bis 171° auskrystallisirte. Es lag *β-Dinaphtylamin* vor. Bei 200° entsteht dieses nur in geringer, unter den obigen Bedingungen dagegen in der Menge von 16 Proc. vom β-Naphtol, während das β-Naphtylamin in der Menge von 60 Proc. auftritt. Bei Anwendung eines mit Hülfe von nicht trocknem (16 bis 19 Proc. Wasser enthaltendem) Chlorcalcium bereiteten Chlorcalciumammoniaks entstanden unter Einhaltung der gleichen Bedingungen 80 Proc. β-Naphtylamin und 14 Proc. β-Dinaphtylamin vom Gewichte des angewandten Naphtols. — Derselbe hat ferner den Einflufs der Temperatur, der Mengenverhältnisse und der Reactionsdauer auf die Ausbeute an primärem und secundärem Naphtylamin festgestellt. Das primäre Amin geht beim Erhitzen mit Chlorcalcium auf 270 bis 280° theilweise in Ammoniak und secundäres Amin über. Chlorzink wirkt noch weit energischer. Auch bei einfachem Erhitzen auf 280 bis 300° für sich erleidet das β-Naphtylamin schon diese Umwandlung. — Beim Erhitzen von *α-Naphtol* mit Chlorcalciumammoniak auf 240 bis 270° entsteht reichlich *α-Naphtylamin*, aufserdem in geringer Menge *α-Dinaphtylamin*. Die Trennung liefs sich wie bei den β-Derivaten ausführen. Die gröfste Ausbeute (74 Proc. vom Naphtol) an primärem Amin wurde bei 8stündigem Erhitzen von Naphtol mit 4 Thln. wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 270° erzielt. Das α-Naphtylamin zersetzt sich ebenso wie das β-Derivat beim Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° theilweise in Ammoniak und Dinaphtylamin, jedoch in viel geringerem Mafse als dieses. — 10 g *β-Naphtol* lieferten mit 40 g Chlorzinkammoniak auf 280° erhitzt 7,7 bis 8,2 g *β-Dinaphtylamin* und 0,4 bis 0,7 g *β-Mononaphtylamin*. Die Versuche sind in geschlossenem Raume vorzunehmen. Als β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak unter Zusatz

von 20 g Wasser auf die obigen Mengen 8 Stunden lang auf 260° erhitzt wurde, resultirten 3,6 g Dinaphtylamin und 0,45 g Mononaphtylamin. Die Gesammtausbeute an Aminen hatte sich demnach verringert, aber das Verhältnifs der beiden zu einander war kein wesentlich anderes geworden. — Als *α-Naphtol* mit 4 Thln. Chlorzinkammoniak auf 260° erhitzt und die Reactionsmasse zunächst mit Salzsäure, dann mit Natronlauge ausgekocht wurde, hinterblieben 60 bis 67 Proc. vom Gewichte des Naphtols einer braungelben zähen Masse. Durch Darstellung des pikrins. Salzes,. Zersetzen desselben nach dem Umkrystallisiren durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus warmem Weingeist waren daraus kleine, glänzende, bei 109 bis 110° schmelzende Nadeln von *α-Dinaphtylamin* zu erhalten. — Die beiden *Dinaphtylamine* liefsen sich auch durch Erhitzen der Gemenge von Naphtol und Naphtylamin mit wasserentziehenden Substanzen gewinnen. 5 g *β*-Naphtylamin und 5 g *β*-Naphtol mit 10 g Chlorcalcium 8 Stunden auf 270 bis 280° erhitzt lieferten 6,3 bis 6,7 g *β-Dinaphtylamin*. Chlorzink wirkte zu heftig, so dafs das Dinaphtylamin zunächst dunkel war und unter 100° schmolz. *α-Dinaphtylamin* entstand bei Anwendung entsprechender Mengen der *α*-Derivate und Erhitzen auf 260° nur in der Menge von 2,2 g. Mit wasserhaltigem Chlorcalcium wurden beide Dinaphtylamine in etwas besserer Ausbeute erhalten. — Durch Erhitzen von *α*-Naphtylamin (1 Thl.) mit *β*-Naphtol (1 Thl.) und Chlorcalcium (2 Thln.) in geschlossenem Gefäfse während 8 Stunden auf 280°, Erhitzen des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure, Kochen des rückständigen Oeles mit Natronlauge, wiederholte Destillation im Vacuum, Lösen des bald erstarrenden Destillates in schwach weingeisthaltigem Aether in der Wärme und Verdunstenlassen der Lösung erhielt D e r s e l b e flache, zusammengewachsene und lange, dicke, glasglänzende Prismen. Dieselben waren leicht in Benzol, Aether und Weingeist, schwer in Petroleumäther löslich und schmolzen bei 110 bis 111°. Es war das *α-β-Dinaphtylamin*, $NH=[-\alpha C_{10}H_7, -\beta C_{10}H_7]$. Die Ausbeute betrug nur 35 Proc. vom Gesammtgewichte des Naphtols und Naphtylamins. Chlorzink erzeugt mehr von dem Pro-

ducte, aber diefs ist schwerer zu reinigen, als wenn Chlorcalcium angewandt wird. Wasserhaltiges Chlorcalcium gab etwas bessere Ausbeute als wasserfreies. — Als ein Gemisch von β-Naphtylamin (1 Thl.) mit α-Naphtol (1 Thl.) und Chlorcalcium (2 Thln.) im geschlossenen Gefäfse 8 Stunden lang auf 280° erhitzt wurde, entstand nicht das α-β-Dinaphtylamin, sondern nur das β-Dinaphtylamin. *Pikrins. α-β-Dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NH . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, wird aus der gemischten ätherischen Lösung beider Componenten als braunrother, glänzender, krystallinischer Niederschlag gewonnen, aus verdünnten Lösungen in kleinen, braunschwarzen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 172 bis 173°. *Monoacetyl-α-β-dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2N C_2H_3O$, wurde mit Hülfe von Acetylchlorid dargestellt, mit Wasser gefällt, aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Es bildet dicke, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5 bis 125°. — Das in ätherischer Lösung dargestellte *pikrins. α-Dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NH . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, bildet kleine, schwarze, glänzende Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol bei 168 bis 169° schmelzen. Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte *Monoacetyl-α-Dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_3O$, stellt kleine, gelbliche Nadeln vor, es schmilzt bei 217°. *Pikrins. β-Dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NH . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, wurde in Benzollösung dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol liefs es sich in langen, feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165° erhalten. *Monoacetyl-β-dinaphtylamin*, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_3O$, wird aus Benzol und Petroleumäther in kleinen, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln oder Warzen gewonnen. Es ist leicht in warmem Benzol, Alkohol, Aether, schwer in Ligroïn löslich.

Zd. H. Skraup und G. Vortmann (1) nennen eine von Ihnen durch 5 bis 6stündiges Kochen von 110 g (durch Reduction von p-Nitroanilin mit Zinn und Salzsäure gewonnene) *p-Phenylendiamin*-Chlorzinndoppelsalz mit 31 g Nitrobenzol, 100 g Glycerin und 100 g concentrirter Schwefelsäure erhaltene, dem

(1) Monatsh. Chem. 4, 569.

Phenanthrolin (1) isomere Base *Pseudophenanthrolin* oder *p-Phenanthrolin*. Die Reinigung dieser Base geschieht in ganz ähnlicher Weise wie bei jener. Die so erhaltene Base enthält Krystallwasser, welches sie schon an freier Luft, rascher bei 100°, in letzterem Falle allerdings unter gleichzeitigem Fortsublimiren eines Theiles der Substanz verliert. In wasserfreiem Zustande erfolgt Destillation erst oberhalb der Thermometergrenze; diese Operation wird zweckmäſsig im Kohlensäurestrom ausgeführt. Neben Pseudophenanthrolin war bei jener Reaction anscheinend etwas Chinolin entstanden. Das destillirte Pseudophenanthrolin bildet ein farbloses, rasch krystallinisch erstarrendes Oel. Die Base sublimirt in weiſsen Nädelchen. Mit Wasser übergossen bildet sie ein Hydrat, welches sich in der Hitze ziemlich leicht löst und in der Kälte auskrystallisirt. Die Base löst sich leicht in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in diesen Flüssigkeiten in der Hitze, schwer in Aether, leicht in verdünnten Säuren. Das Anhydrid wie das Hydrat schmelzen bei 173°. Das letztere scheint 4 Mol. Wasser zu enthalten. Es wurden zwei *Chlorhydrate* erhalten. Das *basische*, $C_{12}H_8N_2 . HCl . 2 H_2O$, resultirt durch Lösen von 1 Mol. Base in 1 Mol. Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation. Es bildet weiſse, sehr leicht in Wasser, schwerer in Weingeist, ziemlich leicht in heiſsem absolutem Alkohol lösliche Blättchen. Das *neutrale* Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 . 2 HCl$, wird aus der Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in Nadeln oder Prismen gewonnen; es ist sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in concentrirter Salzsäure löslich. Nach Březina krystallisirt dieſs Salz monoklin; a : b : c = 1,2369 : 1 : 0,8913, η = 102°53′. Die beobachteten Flächen sind a (100), e ($\bar{1}01$), d ($\bar{2}01$), m (111), q ($\bar{1}11$) und r ($\bar{3}12$), die Winkel (100) ($\bar{2}01$) 38°41′, (100) (110) 59°09′, ($\bar{1}10$) ($\bar{2}01$) 66°23′ und ($\bar{1}10$) ($\bar{1}11$) 37°40′. Die Symmetrieebene ist die Ebene der optischen Axen, die Bisectrix steht senkrecht zu d. Das *Chromat*, $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7 . 2,5 H_2O$, fällt auf Zusatz der annähernd berechneten

(1) JB. f. 1882, 525.

Menge Kaliumdichromat zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Chlorhydrats in gelben bis bräunlichgelben Blättern aus, die in heifsem Wasser leichter als in kaltem löslich sind. Das *Chloroplatinat*, $C_{12}H_8N_2H_2Cl_6Pt . 2,5 H_2O$, fällt in der Hitze als matt orangegelber, krystallinischer, nicht in Wasser, sehr schwer in kochender Salzsäure löslicher Niederschlag aus. — Erhitzt man Pseudophenanthrolin (1 Thl.) mit Jodmethyl (5 Thln.) und Methylalkohol (10 Thln.) 3 Stunden auf 100 bis 110°, so entsteht ein Gemenge der Mono- und Dijodmethylverbindung, in welchem die letztere stark vorwaltet. Beim Umkrystallisiren desselben aus heifsem Wasser scheidet sich zuerst die *Dijodmethylverbindung*, $C_{12}H_8N_2(CH_3J)_2$, in granatrothen, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht löslichen Krystallen aus, welche ein Mol. Wasser enthalten. Nach Březina sind die Krystalle prismatisch, a : b : c = 0,8559 : 1 : 1,7572. Die Flächen a (100), c (001), d (012), p (111) und q (112) und die Winkel (001) (012) 41°24′, (001) (112) 53°36′, (001) (111) 69°41′ und (100) (112) 52°18′ wurden beobachtet. Die Mutterlauge von der zuletzt genannten Verbindung enthält die *Monojodmethylverbindung*, $C_{12}H_8N_2 . CH_3J . H_2O$. Um diese in grösserer Menge zu erhalten, löst man Pseudophenanthrolin in Methylalkohol, setzt die berechnete Menge Jodmethyl hinzu und läfst mehrere Tage stehen. Die so gewonnenen citronengelben Nadeln gleichen in der Löslichkeit der Dijodmethylverbindung. — In einer wässerigen Lösung des salzs. Pseudophenanthrolins erzeugt Bromwasser einen aus orangegelben Kryställchen bestehenden Niederschlag von *Pseudophenanthrolintetrabromid*, $C_{12}H_8N_2 . Br_4$, der beim Liegen langsam Brom abgiebt. Hierbei oder beim Kochen mit Wasser entsteht ein braunrothes Pulver. Beim Uebergiefsen mit Ammoniak geht dieses wie das Tetrabromid unter Gasentwicklung in Pseudophenanthrolin über; es ist wahrscheinlich *Pseudophenanthrolindibromid*. Das Tetrabromid löst sich in wenig Alkohol beim Erwärmen unter Bromabgabe, in der Kälte erstarrt die Lösung zu einer Masse langer gelber Nadeln, die anscheinend neutrales *bromwasserstoffs.*

Pseudophenanthrolindibromid, $C_{12}H_8N_2 . 2 HBr . Br_2$, sind. Kocht man dagegen das Tetrabromid längere Zeit mit Weingeist oder Alkohol, so entsteht neutrales *bromwasserstoffs Pseudophenanthrolin*, $C_{12}H_8N_2 . 2 HBr$, welches sich in fast farblosen Krystallen ausscheidet. — Auf Zusatz von 3 Mol. in Jodkaliumlösung gelöstem Jod zur wässerigen Lösung des Pseudophenanthrolinchlorhydrats (1 Mol.) fällt ein schwärzlichgrüner, krystallinischer, nach Jod riechender Körper aus, der beim Liegen an der Luft rothbraun und beim Erwärmen mit Ammoniak grünlich wird. Schweflige Säure entzieht dem schwarzen Perjodide in gelinder Wärme das Jod vollständig. Der schwarze Körper scheint *Pseudophenanthrolindijodid* zu sein. Aus einer Lösung desselben in wenig heifsem Alkohol krystallisirt beim Erkalten basisch *jodwasserstoffs. Pseudophenanthrolindijodid*, $C_{12}H_8N_2 . HJ . J_2$, in dunkelblaugrauen Nadeln aus, welchen schweflige Säure das Jod entzieht. — Bei der Oxydation des Pseudophenanthrolins mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entsteht glatt eine der *Dipyridyldicarbonsäure* (1) isomere zweibasische Säure. Die Oxydation wird genau wie beim Phenanthrolin ausgeführt. Aus dem eingeengten Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Essigsäure die neue Säure, welche den Namen *m-Dipyridyldicarbonsäure* erhält, durch Zusatz von essigs. Kupfer. Durch Zerlegen des erhaltenen blauen Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff in der Hitze, Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird die Säure in kleinen weifsen Körnern oder in Prismen erhalten, von der Formel $C_{12}H_8N_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$, deren Krystallwasser bei 100 bis 105° vollständig fortgeht. Dieselbe löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem und angesäuertem Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast nicht in Aether und Chloroform. Sie färbt sich bei 210° schwach braun und schmilzt bei 213° (uncorrigirt) unter Zersetzung. Folgende Salze der m-Dipyridyldicarbonsäure wurden analysirt. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{12}H_6K_2N_2O_4 . 5 H_2O$, krystallisirt aus stark concentrirter wässe-

(1) JB. f. 1882, 527.

riger Lösung in flachen Tafeln, die sich schwer in verdünntem Weingeist lösen. Das Krystallwasser geht erst bei 370° fort. Bei 380° bräunt sich das Salz. Das *saure Kaliumsalz*, $C_{12}H_7KN_2O_4 . 2H_2O$, krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in dünnen Prismen, die in verdünntem Weingeist schwer löslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 150°, bei etwas höherer Temperatur beginnt die Zersetzung des Salzes. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_6CaN_2O_4 . 5H_2O$, scheidet sich aus concentrirter Flüssigkeit in weißen, blätterartig verwachsenen Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Erst bei 360° entweicht das Krystallwasser vollständig. Aus einer heißen, wässerigen Lösung der Säure fällt salpeters. Silber ein Silbersalz als voluminösen Niederschlag, der sich beim Stehen in schöne schmale Blätter umwandelt. Das Salz ist höchst explosiv, es ist ein Doppelsalz von *salpeters. Silber* und *neutralem m-dipyridyldicarbons. Silber*. Beim Versetzen einer einprocentigen Lösung der Säure in Wasser mit der für Bildung des sauren Salzes berechneten Menge salpeters. Silber krystallisirt das *neutrale m-dipyridyldicarbons. Silber* ($+ {}^1/_2 H_2O$) in schmalen, sehr schwer löslichen Blättern aus. Die Zersetzung desselben durch Hitze erfolgt ruhig. Das *Kupfersalz*, $C_{12}H_6CuN_2O_4 . 3,5 H_2O$, fällt in der Kälte gelatinös, in der Hitze sogleich krystallinisch aus. Es löst sich nicht in Wasser und wird bei etwa 140° unter Verlust seines Krystallwassers grauviolett, ohne an der Luft die ursprüngliche blaue Farbe wieder zu erlangen. Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_8N_2O_4 . HCl . H_2O$, der Säure scheidet sich aus einer Lösung der letzteren in Salzsäure beim Verdunsten in wasserhellen, leicht in Wasser, schwerer in concentrirter Salzsäure löslichen Prismen aus. Das Krystallsystem ist nach Březina monoklin; a : b : c ungefähr = 1,274 : 1 : 2,291, η = 110°16′. Die Formen a (100), c (001), e (011), p (111), q ($\bar{1}11$) und die Winkel (100) (001) 69°49′, (100) (111) 47°35′, ($\bar{1}00$) ($\bar{1}11$) 57°30′, (011) (001) 64°36′ wurden beobachtet. Die Symmetrieebene ist die Ebene der optischen Axen. Das *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_{12}H_8N_2O_4)_2 . 2HCl . PtCl_4 . 8H_2O$, fällt aus heißer

wässeriger Flüssigkeit fast sofort in schön orangegelben, schimmernden Blättchen aus, die kaltes Wasser fast nicht, kalte verdünnte Salzsäure sehr schwer, heifses Wasser sehr leicht, aber unter Zersetzung, löst. — Beim Erhitzen der bei 110° getrockneten m-Dipyridyldicarbonsäure auf ihre Zersetzungstemperatur (190°) bis zum Aufhören der Gasentwicklung entweichen 2 Mol. Kohlensäure und es entsteht ein Dipyridyl, welches Skraup und Vortmann *m-Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$, nennen. Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen des trocknen m-dipyridyldicarbons. Calciums mit 1 $^1/_2$ Thln. gelöschtem Aetzkalk zur Dunkelrothgluth. Es ist schwach gelb, siedet bei 291 bis 292° (uncorrigirt) unter 736 mm Druck, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen unter starker Erwärmung, ebenso leicht in Alkohol, schwer in Aether. Bei — 15° wird es fast glasig, ohne zu krystallisiren. Bei langer Berührung mit geschmolzenem kohlens. Kalium erstarrt es zu grofsen weifsen Tafeln, die an der Luft sehr rasch zerfliefsen, wohl in Folge der Aufnahme von Feuchtigkeit. Bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur ist das specifische Gewicht des m-Dipyridyls bei 0° 1,1757, bei 20° 1,1635, bei 50° 1,1493. Das in langen weifsen Prismen krystallisirende *Chlorhydrat* ist nicht hygroskopisch, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und concentrirter Salzsäure löslich. Das *pikrins. Salz*, $C_{10}H_8N_2(C_6H_3N_3O_7)_2$, scheidet sich aus heifser verdünnter alkoholischer Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure in lichtgelben, mikroskopischen Prismen aus, die sehr schwer in kaltem, nur wenig leichter in heifsem Alkohol löslich sind, bei 175° dunkel werden und bei 232° schmelzen. Das *Chlorplatindoppelsalz*, $C_{10}H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein orangegelber, feinpulveriger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. m-Dipyridyl nennen Skraup und Vortmann die Base, weil sie in ihr die beiden Stickstoffatome in Metastellung zu den die beiden Pyridinreste verkuppelnden Kohlenstoffatomen annehmen. — Bei der Oxydation einer Lösung des m-Dipyridyls (2 g) in Wasser (250 g) und Schwefelsäure (4,16 g) mit übermangans. Kalium (13,5 g) bei 80 bis 90° ent-

steht *Nicotinsäure* (1), woraus für diese Säure sich die Stellung 1 : 3 der Carboxylgruppe zum Stickstoff bestätigt. — Bei der Reduction des m-Dipyridyls mit Zinn und concentrirter Salzsäure in der Wärme bildete sich ein *Hexahydro-m-dipyridyl* $C_{10}H_{14}N_2$, welches sich in folgender Weise isoliren liefs. Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Flüssigkeit wurde eingedampft, das hinterbliebene leicht lösliche Chlorhydrat mit kohlens. Kalium zersetzt, das abgeschiedene Oel mit Alkohol verdünnt, die Hauptmenge des Alkohols durch Destilliren aus dem Wasserbade, der Rest unter höherem Erhitzen und Durchleiten von Wasserstoff entfernt. Das bei der nachfolgenden fractionirten Destillation von 287 bis 289° (uncorr.) erhaltene ölige Product ist das Hexahydro-m-dipyridyl. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, reagirt sehr stark alkalisch und riecht stark narcotisch, sehr ähnlich der Schierlingspflanze. Die *Pikrinsäureverbindung* fällt aus alkoholischer Lösung als gelblich- röthliches Oel aus, welches bald in hellgelbe Krystallkörner übergeht. Diese lösen sich sehr schwer in heifsem Alkohol, werden bei 180° braun und schmelzen bei 202 bis 203°. Das *Chlorplatindoppelsalz*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein orangerother, krystallinischer Niederschlag, der ziemlich hygroskopisch ist. Da die Base dem Nicotin isomer und sehr ähnlich ist, so nennen sie Skraup und Vortmann *Nicotidin*. Nach S. Exner ist das Nicotidin ein Gift, das schon in Dosen unter 0,1 g ein Kaninchen, in solchen von 0,05 g einen Frosch tödtet. Es erzeugt Krämpfe und tödtet durch Verlangsamung der Pulsfrequenz und schliefslichen diastolischen Stillstand des Herzens.

A. Bollert (2) stellte Derivate des *Anthramins* (3) *(Anthracylamins)* dar. *Dianthramin*, $(C_{14}H_9)_2NH$, scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung des Anthramins in Eisessig beim Kochen in kleinen, glänzenden Blättchen aus, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und durch Auskochen mit

(1) Vgl. Skraup und Cobenzl, in diesem JB. — (2) Ber. 1883, 1635. — (3) JB. f. 1882, 571 f.

Alkohol gereinigt werden können. Der Körper schmilzt bei 320° noch nicht, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blaugrüner Farbe und bildet beim Erhitzen mit Amylnitrit eine rothe, schwerlösliche *Nitrosoverbindung.* Bei halbstündigem Kochen des Anthramins mit Eisessig betrug die Ausbeute an Dianthramin 50 Proc. — *Trimethylanthrammoniumjodid,* $C_{14}H_9(CH_3)_3NJ$, entsteht sehr leicht und in überwiegender Menge bei mehrstündiger Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Anthramin bei 100°, wobei zweckmäfsig etwas Methylalkohol zugesetzt wird. Man löst den abfiltrirten festen Theil der Reactionsmasse in kochendem Wasser, setzt etwas Ammoniak zu, filtrirt heifs und läfst erkalten. Es wird dann jenes Jodid in schwach gelbgefärbten, flachen, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, in Alkohol nicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 215° (uncorrigirt, unter Zersetzung) gewonnen. Die stark verdünnte Lösung fluorescirt schwach blau. Kalilauge zersetzt die Verbindung nicht. — *Trimethylanthrammoniumoxydhydrat,* $C_{14}H_9(CH_3)_3N(OH)$, wird durch Behandlung der wässerigen Lösung des Jodids mit Silberoxyd erzeugt; die so gewonnene Lösung desselben ist schwach gelb gefärbt, reagirt stark alkalisch und ätzt die Haut. Die Salze krystallisiren gut. Das *Chlorid* ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, es krystallisirt daher nur aus concentrirteren Lösungen und bildet dann kleine glänzende Krystalle. Das *Chloroplatinat,* $2[C_{14}H_9(CH_3)_3NCl].PtCl_4$, scheidet sich aus wässeriger Lösung als schwach gelber, krystallinischer Niederschlag aus. — Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Trimethylanthrammoniumoxydhydrats auf dem Wasserbade wird dieselbe nach der Gleichung: $C_{14}H_9(CH_3)_3N(OH) = C_{14}H_9N(CH_3)_2 + CH_3OH$ in *Dimethylanthramin* $C_{14}H_9N(CH_3)_2$ und Methylalkohol zersetzt. Es scheidet sich dabei die neue Base in schön gelbgefärbten, unlöslichen Krusten aus. Besser führt man diese Umwandlung durch Erhitzen der durch Eindampfen gewonnenen Ammoniumbase auf 120 bis 130° aus. Aus heifsem Alkohol krystallisirt das Dimethylanthramin in dünnen goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 155°, die in heifser verdünnter Salzsäure

viel leichter als das Anthramin löslich sind. Das *salzs. Salz* krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, glänzenden, durch Wasser zersetzbaren Blättchen aus. Das *Chlorplatindoppelsalz* wird am besten durch Zusatz einer heifs gesättigten, wässerigen Lösung des Chlorhydrats zu einer Platinchloridlösung und Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure dargestellt. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anthramin mit Amylnitrit zum Sieden wird *Nitrosoanthramin*, $(C_{14}H_9NH)_2$=NOH, als rother, krystallinischer, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag gewonnen. Auch bei der Einwirkung sehr verdünnter salpetriger Säure auf Anthramin in kalter alkoholischer Lösung entsteht diese Verbindung. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig sehr wenig, in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt bei 250° unzersetzt. Kalilauge und verdünnte Säuren alteriren sie nicht, concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte blau, Zinnchlorür reducirt in der Wärme leicht zu Anthramin. — *Methenyldianthraminamidin*, $CH \equiv [=NC_{14}H_9, -NHC_{14}H_9]$, entsteht bei Einwirkung von Chloroform auf eine kalte oder warme alkoholische Anthraminlösung. Der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung lieferte bei Versuchen zum Umkrystallisiren aus Alkohol ein darin in der Hitze leicht lösliches, braungelbes, nicht krystallisirendes geruchloses Product. Durch kurzes Erwärmen der Verbindung mit stark verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren eines Theiles der Flüssigkeit wird Ameisensäure erhalten. Das *Anthraïsonitril* aus der Reactionsmasse zu gewinnen, gelang nicht. — *Formanthramin*, $C_{14}H_9NH(CHO)$, wurde durch Erhitzen von Anthramin mit überschüssiger Ameisensäure vom spec. Gewicht 1,22 auf 100° und Auskochen des nach kurzer Zeit ausfallenden gelben krystallinischen Niederschlages mit Alkohol rein dargestellt. Getrocknet bildet es undeutliche, gelbgrüne, bei 242° schmelzende, von Kalilauge sehr schwer zersetzbare Krystalle, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt. Den Körper durch längeres Erhitzen auf 250° in Anthraïsonitril zu verwandeln, mifsglückte.

Nach H. Römer (1) steht im *Amidomethylanthrachinon* aus bei 177 bis 179° schmelzendem Methylanthrachinon (2) die Methyl- zur Ketongruppe in Orthostellung, der Körper ist also *Amido-o-methylanthrachinon.* Durch 1- bis 2stündiges Kochen desselben mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1,96 entsteht das in Kalilauge lösliche *Amidomethylanthranol*; längeres Kochen mit öfterem Zusatz neuer Jodwasserstoffsäure erzeugt im Wesentlichen dasselbe Product neben einer sehr geringen Menge eines in Kalilauge unlöslichen, in Salzsäure löslichen Körpers. Als 5 g Amidomethylanthrachinon mit 8 bis 10 g rothem Phosphor und 20 g obiger Jodwasserstoffsäure 2 Stunden im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wurden, entstand etwas Phosphorwasserstoff, ziemlich viel Jodphosphonium und das Jodhydrat des *Amidomethylanthracendihydrürs*, $C_{14}H_{10}(CH_3)NH_2$. Diefs Salz bildete ein hellgraues, krystallinisches Pulver. Es wurde mit etwas Wasser gewaschen, mit Ammoniak zersetzt, die Base in stark verdünnter kochender Salzsäure gelöst. Die salzs. Lösung erstarrte in der Kälte, besser noch auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu einem aus weifsen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 245° bestehenden Brei. Aus diesem Salze scheidet Ammoniak die Base in schwach hellgelb gefärbten kleinen Nadeln aus, die am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält den Körper so in hellgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 78 bis 79°, die erst bei etwa 130 bis 140° unter geringer Zersetzung sublimiren. Die Base löst sich in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht mit hellgelber Farbe und schwacher Fluorescenz, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol und Eisessig ebenfalls sehr leicht. Aus den farblosen Lösungen in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure scheiden sich die betreffenden Salze in der Kälte in weifsen Nadeln aus. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelber Farbe, die bald in grün übergeht, während schweflige Säure entweicht und eine Sulfosäure ent-

(1) Ber. 1883, 1681. — (2) Wachendorff und Zincke, JB. f. 1877, 655.

steht. Concentrirte Salpetersäure liefert eine grüne, später gelbwerdende Lösung, Arsensäure eine braunrothe Schmelze. Die Lösung des Chlorhydrats wird durch salpetrigs. Kalium grün; Ammoniak fällt dann einen rothen Niederschlag. Die Base löst sich nicht in Kalilauge und giebt beim Kochen damit und mit Zinkstaub keine gelbe Lösung. Das in Alkohol und Aether mit schwach blauer Fluorescenz leicht lösliche *Acetylamidomethylanthracendihydrür*, $C_{14}H_{10}(CH_3)NHC_2H_3O$, stellt weifse, glänzende, bei 198° schmelzende Nadeln vor, die in Salzsäure unlöslich sind und durch Kochen mit Salzsäure und Kalilauge nicht zersetzt werden. Bei 150° tritt mit Salzsäure Verseifung ein, wobei salzs. *Amidomethylanthracendihydrür*, $C_{14}H_{10}(CH_3)NH_2 . HCl$, entsteht. Beim Erhitzen auf 230° bleibt diese Base unverändert; beim Behandeln mit Chromsäure liefert sie einen gröfstentheils in Salzsäure unlöslichen Körper.

Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine; Indigo.

E. Lippmann und F. Fleifsner (1) berichten weiter (2) über die *Azyline*, welchen nach Ihrer jetzigen Angabe die Formel $R_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NR_2$ statt der früher angegebenen $R_2N-C_6H_3=N-N=C_6H_3-NR_2$ zukommt. Da sich die Körper trotz der gleichen Bindung der Stickstoffatome von den Azoverbindungen unterscheiden, so behalten sie den Namen Azyline. Für ihr Entstehen aus tertiären Aminen in Alkohollösung und Stickoxyd wird die Gleichung aufgestellt : $2 NO + 2 C_6H_5R_2N = R_2N-C_6H_4N=NC_6H_4-NR_2 + H_2O + O$. Der nach der Gleichung zu erhaltende freie Sauerstoff wird bei der Reaction zu Oxydationsvorgängen verbraucht. — Die frühere Formel des *Dimethylanilinazylins* $C_{16}H_{18}N_4$ ist nunmehr in $C_{16}H_{20}N_4 = N\equiv[-CH_3,-CH_3,-C_6H_4-N=N-C_6H_4-,CH_3-,CH_3-]\equiv N$, die des

(1) Monatsh. Chem. 4, 284, 788; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 722; Ber. 1883, 1415. — (2) JB. f. 1882, 508, 579.

Diäthylanilinazylins $C_{24}H_{26}N_4$ in $C_{20}H_{28}N_4$, die des *Dipropylanilinazylins* $C_{24}H_{34}N_4$ in $C_{24}H_{36}N_4$, die des *Dibutylanilinazylins* $C_{28}H_{42}N_4$ in $C_{28}H_{44}N_4$ und die des *Diamylanilinazylins* $C_{32}H_{50}N_4$ in $C_{32}H_{52}N_4$ zu verwandeln. — Nach den Messungen von Schrauf krystallisirt das Diäthylanilinazylin monosymmetrisch, $\eta = 90^0 30'$, a : b : c = 1 : 0,7108 : 0,9493. Die beobachtete Flächen sind a (100), m (110), t (101), e ($\bar{5}$01), p (321), π ($\bar{3}$21), σ ($\bar{4}$27) und b (010), letztere nur als Spaltfläche, die Winkel : a m = 54°16′, a t = 42°02′, a e = 12°20′, ′p p = 79°58′, a p = 43°24′, t p = 45°24′, m p = 19°00′, a π = 46°30′, m π = 17°50′, a σ = 69°50′ und p σ = 80°11′. Die Krystalle sind hell röthlichbraun, fluoresciren mit blauem Schimmer und sind dichroïtisch, für Schwingungen parallel der Symmetrieebene dunkelbraun, senkrecht dazu hellgelb. Ein Axenaustritt war nicht zu beobachten. — Von *Salzen* der Azyline wurde u. a. das *Chloroplatinat* des *Dimethylanilinazylins*, $C_{16}H_{20}N_4 . H_2PtCl_6$, dargestellt und untersucht. Dasselbe liefs sich aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid als dichroïtisches, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden roth erscheinendes Krystallpulver fällen. Das *Chloroplatinat* $C_{20}H_{28}N_4 . 2\,HCl . PtCl_4$ des *Diäthylanilinazylins* bildet mikroskopisch kleine, braunrothe, kupfergrün schillernde Täfelchen von sechsseitigem Umrifs, die nach Schrauf trimetrisch sind. c (001), die Fläche der Tafel, wird durch die Tracen von a (100) und m (110) begrenzt. Die Winkel sind a m = 57°30′, a m′ = 58°30′ und m m′ = 63°. Die Krystalle sind dichroïtisch, nämlich für Schwingungen parallel der Kante a c dunkelbraunroth, senkrecht dazu hellgelb. *Ferrocyanwasserstoffs. Diäthylanilinazylin*, $C_{20}H_{28}N_4 . H_4Fe(CN)_6$, wird durch Vermischung der Alkohollösungen beider Componenten in braunen rhomboëdrischen Blättchen mit dem Winkel von 30° gefällt, die für Schwingungen parallel der kürzeren Diagonale dunkel, für solche parallel der längeren hellgelbbraun sind. *Pikrins. Dipropylanilinazylin*, $C_{24}H_{36}N_4[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$, wird durch Fällen einer kalten Lösung des Azylins in Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in orangerothen, in kaltem Wasser ganz unlöslichen Krystallen erhalten. *Pikrins.*

Diamylanilinazylin, $C_{32}H_{52}N_4[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$, stellt kleine citronengelbe, in Alkohol und Wasser sehr schwer lösliche Krystalle vor. — *Perjodide der Azyline* werden durch Fällung der alkoholischen Lösungen der Basen mit einer eben solchen Jodlösung als meistens metallisch glänzende, dichroïtische, in Wasser unlösliche Körper erhalten. Alkalien, Quecksilberoxyd und salpeters. Silber zersetzen dieselben vollkommen, erstere unter Regenerirung der Azyline. Es sind Additions- und nicht Substitutionsproducte. *Diäthylanilinazylinperjodid*, $(C_{20}H_{28}N_4)_2J_6$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Amylalkohol nach Schrauf sehr kleine mikroskopische Flitterchen, welche unter dem Mikroskope bisweilen Krystallumrisse zeigen. Die Form ähnelt einer sechsseitigen, nach der Makroaxe verzogenen Tafel von trimetrischer Symmetrie. Es wurde der Winkel 60° beobachtet. Sehr grofs ist der Unterschied in der Stärke der Lichtabsorption, welche für eine bestimmte Schwingungsrichtung selbst Undurchsichtigkeit der Krystalle bedingt. Das Maximum wird bei Vibrationen parallel der Makroaxe erreicht, da dann der Körper undurchsichtig und tief dunkelschwarzblau ist. Für dazu senkrechte Schwingungen erscheint die Verbindung hell lavendelgrau ins grüne und undurchsichtig. Der Strich ist smaragdgrün, der Flächenschiller bläulich violett. *Dipropylanilinazylinperjodid*, $(C_{24}H_{36}N_4)_2J_6$, stellt prachtvoll violette, glänzende, aus Alkohol umkrystallisirbare Nadeln dar. *Dibutylanilinazylinperjodid*, $(C_{28}H_{44}N_4)_2J_6$, bildet dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer, *Diamylanilinazylinperjodid*, $(C_{32}H_{52}N_4)_2J_6$, schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer. — Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die *Azyline* entstehen dieselben Mononitroproducte, welche durch Oxydation der *Mononitrosoderivate* der *tertiären Basen* entstehen, aus welchen die Azyline hervorgegangen waren. Man setzt zur Ausführung der Reaction nach nnd nach die berechnete Menge salpetrigs. Kalium in wässeriger Lösung der Lösung des betreffenden Azylins in Eisessig zu, wobei die anfangs dunkelgrüne Farbe der Flüssigkeit zuletzt in rothbraun übergeht. Aus *Dimethylanilinazylin* wurde in dieser Weise *p-Mononitro-*

dimethylanilin erhalten, also dasselbe Product, welches bei der Oxydation des *Mononitrosodimethylanilins* entsteht. Dasselbe wurde aus der sauren Lösung durch Neutralisiren mit kohlens. Natrium abgeschieden, aus Alkohol und aus einem Gemisch desselben mit Ligroïn umkrystallisirt. Das in gleicher Weise aus *Diäthylanilinazylin* erhaltene *Mononitrodiäthylanilin* stimmte ebenfalls mit dem aus Mononitrosodiäthylanilin gewonnenen völlig überein, es ist demnach auch ein p-Derivat. Die Oxydation des Nitrosoderivats liefs sich in schwefels. Lösung mit einer berechneten Menge übermangans. Kaliums in der Kälte ausführen; nach längerem Stehen wurde mit Aether ausgeschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt. Das nach beiden Methoden erhaltene Mononitroderivat schmilzt bei 76°, krystallisirt in schwefelgelben, schwach blau fluorescirenden, in heifsem Alkohol leicht, in Ligroïn schwer löslichen Nadeln. Schrauf beobachtete an dem aus dem Azylin gewonnenen Präparate die Flächen a (100), c (001), m (110), d (10$\bar{1}$) und b (010). Die Krystalle sind monosymmetrisch, a : b : c = 1,0342 : 1 : 0,8245 ; η ist = 99°27′. Die gemessenen Winkel sind ac = 80°33′, ad = 51°06′, am = 45°34′ und cm = 83°26′. Die Farbe der Substanz ist für Schwingungen parallel der Orthoaxe (Kante ac) gelbbräunlich, für solche senkrecht dazu hell schwefelgelb. Ein Axenaustritt wurde nicht beobachtet. Das Mononitrodiäthylanilin ist stärker basisch als das Methylderivat, es giebt ein in dünnen, asymmetrischen, säulenförmigen Kryställchen mit dem Prismenwinkel 61° krystallisirendes *Chlorplatindoppelsalz* $[C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N]_2 . 2HCl . PtCl_4$. Da bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Azyline kaum freier Stickstoff auftritt, so folgern Lippmann und Fleifsner, dafs sich an den Stickstoff Sauerstoff anlagert, um ein p-Nitroderivat zu bilden, was nur erklärt werden könne, wenn sich schon vorher im Azylin der Stickstoff in p-Stellung befand. — Durch kurzes Kochen einer mit Zinnchlorür in sehr starker Lösung bis zur Entfärbung versetzten Flüssigkeit von Diäthylanilinazylin in concentrirter Salzsäure, schnelles Erkaltenlassen, Eingiefsen in überschüssige concentrirte Natronlauge,

Extrahiren mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren wurde ein bei 260 bis 262° (uncorrigirt) siedendes Oel erhalten, welches noch einmal im Vacuum destillirt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des *Diäthyl-p-phenylendiamins* $C_6H_4(NH_2)(C_2H_5)_2N$ hatte, wie Dieselben es aus *Mononitrosodiäthylanilin* mit Zinnchlorür erhielten. Eisenchlorid erzeugte zunächst Rothfärbung, dann Fällung, unterchlorigs. Natrium Braunfärbung, chroms. Kalium violette Färbung, alkoholische Pikrinsäurelösung Grünfärbung, später gelben körnigen Niederschlag, Jodlösung und Kupfersulfatlösung Rothfärbung. Aus salzs. Lösung scheidet sich auf Platinchloridzusatz nach längerem Stehen ein schönes krystallinisches saueres *Platindoppelsalz* $[C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2]_2 . 4HCl . PtCl_4$ aus, das bei langsamem Auskrystallisiren rothe, bei schnellem Ausfallen gelbe Farbe besitzt. Nach Schrauf sind die Flächen theilweise gekrümmt; es wurden beobachtet a (100), b (010), p (111), s (13$\bar{3}$) und t (10$\bar{3}$), ferner die Winkel : at = 62°05′, ap = 47°45′, as = 75°0′, ps = 61°05′, bs = 38°05′, bp = 51°40′, ts = 58°30′, bt = 96°30′ und ab = 92°05′. Der Kantenwinkel at : as ist = 62°, at : ap = 52° und as : ap = 66°. Die Krystalle sind asymmetrisch, das Parametersystem ist (100) : (010) = 92°05′, (010) : (001) = 82°30′, (100) : (001) = 86°30′, a : b : c = 0,94 : 1 : 1,58. Eine der Schwingungsrichtungen liegt auf der Fläche a (100) nahezu parallel der Kante ap, mit at einen Winkel von 43° bildend. Für diese Richtung ist die Axenfarbe braun, für die dazu normale hell bräunlichgelb. — Wird ein *Azylin* (1 Mol.) mit einem Alkyljodide (4 Mol.) und dem entsprechenden Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, beispielsweise *Diäthylanilinazylin* mit Jodäthyl und Alkohol, nach einigen Stunden der erstarrte Röhreninhalt mit der Luftpumpe abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und mit Aetheralkohol gefällt, so werden Jodide erhalten. Das aus *Diäthylanilinazylin* und Jodäthyl gewonnene hat eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_6H_4{=}[-N(C_2H_5)_2 . HJ, -N(C_2H_5)_2 . HJ]$ entspricht. Es ist aus dem Azylin durch Lösung der doppelten Bindung der Stickstoffatome sowie Anlagerung von Aethylgruppen und Jodwasserstoff entstanden. Der

Körper ist *Tetraäthyl-p-phenylendiaminjodhydrat.* Lippmann und Fleifsner vermuthen, dafs anfangs ein den Perjodiden ähnlich zusammengesetztes, unbeständiges Additionsproduct des Azylins mit Aethyljodid entstanden sei, welches nach einiger Zeit in Jodwasserstoff und harzige Nebenproducte zerfalle. Die Jodwasserstoffsäure ist aber zufolge besonderer Versuche befähigt, unter Jodabscheidung die Azobindung zu lösen, so dafs sich 4 Atome Wasserstoff an diese Stelle anlagern und aus 1 Mol. Azylin zunächst 2 Mol. *Diäthyl-p-phenylendiamin* entstehen, welche bei weiterer Einwirkung von je 2 Mol. Jodäthyl das Jodhydrat des Tetraäthylphenylendiamins liefern. Dasselbe wird als wirres Krystallaggregat gewonnen, welches leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist und sich an der Luft unter Jodausscheidung violett färbt. Das daraus mit Kalilauge abgeschiedene *Tetraäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2$, siedet bei 280° (uncorrigirt), erstarrt beim Erkalten rasch zu schönen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn sehr leicht löslichen, aus einem Gemisch von Weingeist und Wasser umkrystallisirbaren Krystallen, die in reinem Zustande bei 52° schmelzen und sich an der Luft wenig bläuen. Es ist identisch mit dem von Denselben zum Vergleiche aus Diäthylphenylendiamin (aus Nitrosophenylendiamin) und 2 Mol. Jodäthyl u. s. w. dargestellten Tetraäthylphenylendiamin. Nach Schrauf zeigen die Krystalle meistens gestreifte, gekrümmte, vertiefte, sehr selten ebene Flächen. Die Substanz ist wegen ihrer Pseudosymmetrie morphologisch und optisch sehr interessant, sie zeigt ähnliche Erscheinungen wie Ferrocyankalium. Die Krystalle sind monosymmetrisch, sie haben klinoquadratischen Habitus. η ist = 90°30′, a : b : c = 0,99 : 1 : 1,833. Folgende Flächen wurden beobachtet: c (001), a (100), b (010), d (201) und e (011), sowie die Winkel e d = 74°50′, c e = 61°15′ und c d = 90°32′. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, die Bisectrix fällt nahezu mit der Normalen auf die Basisfläche c (001) zusammen. Die schwache Doppelbrechung ist negativ. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde der scheinbare Axenwinkel in Luft E E′ für roth zu 21°10′, für blau zu 22°40′

gefunden. Die Bisectrix für blau ist gegen diejenige für roth um circa 1° geneigt. Aufser diesen zweiaxigen Blättchen kommen auch sehr oft einaxige Lamellen oder dicke Tafeln vor, welche durch Uebereinanderlagerung zweier Individuen in gekreuzter Stellung entstanden sind, so dafs die Axen a und b ihre Stellen tauschen. Für solche kreuzweise Uebereinanderlagerung klinoquadratischer Körper, deren Prismenwinkel ∞ P nahezu 90° ist, genügt wohl im Allgemeinen das Zwillingsgesetz: „Die Prismenfläche ist die Zwillingsebene, die Basis der Juxtapositionsfläche, der Drehungswinkel 180°.“ Das *Chloroplatinat*, $C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2 . 2HCl . PtCl_4$, wird aus der salzs. Lösung der Base durch Chlorplatin als krystallinischer, hellgelber Niederschlag gefällt. Es stellt kleine, würfelförmige, braune Krystalle vor. Das Krystallsystem ist nach Schrauf tetragonal, die beobachteten Flächen sind: c (001), a (100) und untergeordnet m (110). Die Krystalle sind optisch einaxig, positiv mit sehr schwacher Doppelbrechung. Das aus salzs. Lösung der Base durch Quecksilberchlorid gefällte *Quecksilberdoppelsalz*, $C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2 . 2HCl . 2HgCl_2$, krystallisirt nach Demselben monosymmetrisch mit dem Axenwinkel $\eta = 90°20'$; a : b : c war = 0,8754 : 1 : 0,5655. Die beobachteten Flächen sind: a (100), m (110), d (101), τ ($\bar{1}01$) und e (011), die Winkel: a d = 56°53', a τ = 57°22', 'm m = 82°24', m d = 65°46', 'm' τ = 66°11' und m e = 71°04'. Das *Perjodid* dieser Base, $2C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2 . J_6$, wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit Jod (3 At.) in Alkohol erhalten. Es bildet undurchsichtige, schwarze, prismatische, in Alkohol schwer lösliche Krystalle. Alkalien spalten es in Jodkalium, jods. Kalium und die ursprüngliche Base. — Durch Behandlung von Diäthylanilinazylin (1 Mol.) mit Jodmethyl (4 Mol.) bei 100° im zugeschmolzenen Rohre unter Zusatz von etwas Methylalkohol, Lösen des Productes in Wasser, Ausfällen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist wurden weifse, glänzende, bei 218° schmelzende, unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen erscheinende Nadeln erhalten, welche das *Dijodmethylat* des *Dimethyldiäthyl-p-phenylendiamins* C_6H_4

$[-N(CH_3)_2 . CH_3J, -N(C_2H_5)_2 . CH_3J]$ waren. Mit *Jodcadmium* und *Quecksilberjodid* in Jodkaliumlösung liefert es wohl charakterisirte *Doppelverbindungen*, wovon die mit dem erstgenannten Jodide, $C_{14}H_{26}N_2J_2 . CdJ_2$, in weifsen, seideglänzenden, in heifsem Wasser löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Tetramethyldiäthyl-p-phenylenammoniumjodid* ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Durch Zersetzen mit Silberoxyd liefert es das *Tetramethyldiäthyl-p-phenylenammoniumoxydhydrat*, $C_6H_4=[-N(CH_3)_3OH, -N(C_2H_5)_2CH_3OH]$, welches stark alkalisch reagirt, in Wasser löslich ist, die Haut ätzt, Silber-, Blei- und Kobaltsalze fällt. In reinem Zustande bildet es ein sehr hygroskopisches dickes Oel. Das *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{24}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet orangerothe, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirbare Kryställchen. Das *Golddoppelsalz*, $C_{14}H_{24}N_2 . 2HCl . Au_2Cl_6$, fällt als hellgelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus sehr viel heifsem Wasser schöne gelbe Blättchen liefert. Das in kaltem Wasser schwer lösliche *pikrins. Salz*, $C_{14}H_{26}N_2[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$, stellt nach dem Umkrystallisiren hellgelbe, bei 235° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen vor. Das durch Erhitzen des *Diäthylphenylendiamins* (10 g) mit Methylalkohol (8 g) und Salzsäure (8 g) auf 200° und Zersetzen des flüssigen Röhreninhaltes mit Kalilauge, sowie Fractioniren erhaltene *Dimethyldiäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4=[-N(CH_3)_2, -N(C_2H_5)_2]$, ist ein gelbes Oel, welches mit schwefels. Kupfer, chroms. Kalium, Jod, Chlorkalklösung und anderen Oxydationsmitteln eine tiefblaue Färbung giebt. Beim Erwärmen mit Jodmethyl liefert es das obige *Tetramethyldiäthyl-p-phenylenammoniumjodid*. — Gegen schwache Oxydationsmittel sind die *Azyline* sehr beständig. Uebermangans. Kalium wirkt auf sie in alkalischer Lösung langsam, in saurer heftig ein; Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure sowie Bleihyperoxyd bewirken stürmische Reaction. Bei der Oxydation des *Diäthylanilinazylins* (10 g) mit übermangans. Kalium (60 g), welches langsam hinzugefügt wurde, ohne sonstigen Zusatz, anfangs in der Kälte, später in der Wärme, war nach zweitägiger Behandlung die Reaction

beendet und ein Ueberschufs an Permanganat vorhanden. Es waren Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak entstanden. Chromsäure scheint etwas Chinon zu erzeugen. — Durch langsames Eintragen des *Diäthylanilinazylins* in stark abgekühlte rothe Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 und späteres Fällen der Lösung mit Wasser wurden rothe glänzende Nadeln und braune Nebenproducte erhalten. Erstere waren *Dinitrodiäthylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2N$. Glatter erfolgt dessen Bildung beim Eingiefsen von gewöhnlichem Salpetersäurehydrat in eine gut gekühlte Lösung des Azylins in Eisessig; man fällt sodann mit Wasser und krystallisirt das Rohproduct aus Alkohol um. Der reine Körper bildet orangerothe, bei 80° schmelzende, leicht in heifsem Alkohol, Benzin und Aether, schwer in Ligroïn lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_3(NO_2)_2(C_2H_5)_2N . HCl]_2 . PtCl_4$, ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag. Diefs Dinitrodiäthylanilin ist identisch mit dem von van Romburgh (1) aus Diäthylanilin durch directes Nitriren gewonnenen, es ist also das (1, 2, 4) Derivat. — Wird Stickoxyd in eine alkoholische Lösung von *Monomethyl-* oder *Monoäthyldiphenylamin* (letzteres siedete nicht bei 295 bis 297°, sondern bei 285 bis 287°) eingeleitet, so erfolgt zunächst Braunrothfärbung, nach längerer Zeit krystallinische Ausscheidung des *Azylins* und damit gleichzeitig die Bildung farbiger, secundärer Nebenproducte. Die schwach basischen Azyline dieser Reihe bilden keine Salze oder Doppelverbindungen; sie liefern mit Salzsäure eine blauviolette, mit Essigsäure eine grüne Färbung. Das *Methyldiphenylaminazylin*, $N{\equiv}[-C_6H_5, -CH_3, -C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-, CH_3-, C_6H_5-]{\equiv}N$, bildet gelbe, bei 150° unzersetzt schmelzende, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Benzol leicht lösliche Krystalle. Das *Aethyldiphenylaminazylin*, $N{\equiv}[-C_6H_5, -C_2H_5, -C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-, C_2H_5-, C_6H_5-]{\equiv}N$, krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 178° unzersetzt schmelzenden, nach F. Schorschmidt monosymmetrischen Kry-

(1) Dieser JB. Seite 704.

stallen, die nach der Basisfläche tafelförmig entwickelt sind. Die einfache Form ist eine Combination der Basisfläche c (o o s), einer Hemipyramide p (111) und dem Prisma m (110) nebst dessen Gegenflächen. Das Axenverhältnifs ist a : b : c = 0,206106 : 1 : 1,1826; η ist = 92°29′30″. Von Winkeln wurden gemessen : c p = 52°16′07″, c m = 88°53′40″, ′m : m = 127°27′30″ und ′p : p = 90°18′. Die Doppelbrechung ist sehr stark. Schwingungen parallel der Symmetrieebene rufen einen braunen, solche parallel der Orthoaxe einen hellgelben Farbenton hervor. — Nach der Ansicht von Lippmann und Fleifsner hat in den Azylinen der Stickstoff die Parastellung, wie es die Formel : C_6H_4=[–$N_{[4]}(C_2H_5)_2$, –$N_{[1]}$=$N_{[1]}$–, $(C_2H_5)_2N_{[4]}$–]=C_6H_4 für das Diäthylanilinazylin ausspricht. Als Ausgangspunkt der Reihe der Azyline ist demnach das noch unbekannte symmetrische p-Diamidoazobenzol, C_6H_4=[–$NH_{2[4]}$, –$N_{[1]}$=$N_{[1]}$–, $NH_{2[4]}$–]=C_6H_4 anzusehen. — *Dimethylanilinazylin* liefert mit Jodäthyl ein Jodid, aus dem Kalilauge eine bei 275° siedende Base abscheidet. *Dipropylanilinazylin* und Jodäthyl erzeugen ein in kleinen Nadeln anschiefsendes Jodid, das mit Alkalien ein bei 295 bis 300° (uncorrigirt) siedendes Oel giebt.

P. Griefs (1) theilte neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen* mit. Zunächst berichtete Er über *Azotripelbasen*. *Azo-(Benzol-Phenylendiamin-Benzol)*, C_6H_5N=$NC_6H_2(NH_2)_2N$=NC_6H_5, entsteht durch Einwirkung von *salpeters. Diazobenzol* auf *Chrysoïdin (Azobenzol-m-Phenylendiamin)*, C_6H_5N=$NC_6H_3(NH_2)_2$, oder dessen Salzsäureverbindung in wässeriger und in alkoholischer Lösung. Zweckmäfsig läfst man eine Mischung gleicher Moleküle salpeters. Diazobenzol und freies Chrysoïdin in kalter Alkohollösung etwa 24 Stunden stehen. Der ausgeschiedene braunrothe Niederschlag bildet nach dem Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Chloroform sehr schöne, dunkelrothe, glänzende Nadeln, oder längliche, sechsseitige Blättchen. Der Körper ist auch in Aether nur sehr schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in heifsem Benzol. Er

(1) Ber. 1883, 2028.

schmilzt bei 250° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Schwache Säuren greifen ihn nicht an; mit starken Mineralsäuren liefert er Salze, die durch Wasser wieder zerlegt werden. Das *salzs. Salz*, $C_6H_5N=NC_6H_2(NH_2)_2N=NC_6H_5 . HCl$, resultirt beim Erwärmen der fein gepulverten Base mit starker Salzsäure als violettbraune amorphe Masse, welche durch kochendes Wasser zersetzt wird. Ebenso verhält es sich beim Liegen an feuchter Luft. Das *schwefels. Salz* gleicht vollkommen dem Chlorhydrat. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) wird durch Versetzen der Chloroformlösung der Base mit alkoholischer Platinchloridlösung als violettbrauner amorpher Niederschlag erhalten. Auch die noch zu beschreibenden analogen Basen liefern ganz ähnliche *Platinverbindungen* und Salze. — *α-Azo-(Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol)*, $C_6H_5N=NC_6H_2(NH_2)_2N=NC_7H_7$, wird unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Base aus salpeters. Diazobenzol und *Azo-p-Toluol-Phenylendiamin* gewonnen. Es krystallisirt in glänzenden, dunkelrothen, in kaltem Alkohol fast nicht, in Aether ziemlich leicht, in Chloroform sehr seicht, in heifsem Benzol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 192°. In der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung der beschriebenen Verbindung bleibt das gleichzeitig entstandene isomere *β-Azo-(Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol)*, $C_6H_5N=NC_6H_2(NH_2)_2N=NC_7H_7$, gelöst. Um diese Base zu isoliren, dampft man die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Wasser und behandelt ihn zur Entfernung einer braunen amorphen Verunreinigung mit kaltem Chloroform. Der Rückstand wird aus heifsem Chloroform umkrystallisirt, worin die Base sich ziemlich leicht löst, während sie von kaltem Chloroform nahezu 200 Thle. zur Lösung bedarf. Die reine Verbindung bildet hellgelbe, haarfeine, bei 225° schmelzende, bei höherer Temperatur verpuffende Nadeln, welche in Alkohol und namentlich in Aether leichter als die der α-Verbindung, in Wasser gleichfalls unlöslich sind. Die Base entsteht nur in geringer Menge. — *Azo-(p-Toluol-Phenylendiamin-Benzol)*, $C_7H_7N=NC_6H_2(NH_2)_2N=NC_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von *salpeters. p-Diazotoluol* auf *Chrysoïdin*. Es ähnelt sehr dem

isomeren α-Azo-(Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol) und krystallisirt auch in schönen dunkelrothen, glänzenden Nadeln, jedoch ist es viel schwerer in Chloroform, Benzol und Aether löslich als jenes. 1 Thl. desselben löst sich nämlich in 30 Thln. kalten Chloroforms, während 1 Thl. von jenem weniger als die Hälfte von diesem Lösungsmittel bedarf. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung ist 214°. Neben derselben entsteht in sehr geringer Menge das schon oben beschriebene β-Azo-(Benzol-Phenylendiamin-p-Toluol). — *Azo-(p-Toluol-Phenylendiamin-β-Naphtalin)*, $C_7H_7N{=}NC_6H_2(NH_2)_2N{=}NC_{10}H_7$, entsteht aus salpeters. p-Diazotoluol und *β-Azonaphtalin-Phenylendiamin*, welches letztere aus β-Diazonaphtalinchlorhydrat und Phenylendiamin erhalten wird und in länglichen, hellgelben, in Alkohol leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Jener Körper bildet sehr kleine, kupferrothe, glänzende, in Chloroform sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Die erwähnten Basen sind alle schön gefärbt, doch lassen sie sich nicht auf Seide, Wolle oder Baumwolle fixiren. Diefs gelingt erst nach Ueberführung derselben in *Sulfosäuren*, wozu rauchende Schwefelsäure zu verwenden ist. — *Azo-(p-Sulfoxylbenzol-Phenylendiamin-Benzol)*, $C_6H_4(HSO_3)N{=}NC_6H_2(NH_2)_2N{=}NC_6H_5$, entsteht durch Eintragen von mit Wasser zerriebener *p-Diazobenzolmonosulfosäure* in die wässerige Lösung einer äquivalenten Menge von *salzs. Chrysoïdin*. Man läfst die Flüssigkeit einige Tage in der Kälte stehen und kocht zuletzt noch einige Zeit. Die erhaltene braune amorphe rohe Sulfosäure wird zur Reinigung in das Kaliumsalz verwandelt, dieses aus kochendem Wasser wiederholt umkrystallisirt und in kochender, verdünnter, wässeriger Lösung mit Salzsäure zersetzt. Die zunächst amorph ausgeschiedene Sulfosäure wird bei längerem Erhitzen mit der Mutterlauge krystallinisch. Die so erhaltene dunkelbraune, beim Trocknen fast ganz schwarz werdende Substanz löst sich nur sehr wenig in Alkohol und nicht in Aether. Das *Kaliumsalz* (wasserfrei) krystallisirt in rothbraunen, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser löslichen Blättchen. — Durch Reaction von *schwefels. m-Diazobenzoësäure* auf Chrysoïdin entsteht das *Azo-(m-Benzoësäure-*

Phenylendiamin-Benzol), m $C_6H_4(COOH)N=NC_6H_2(NH_2)_2N=NC_6H_5$, als braunrother, kaum krystallinischer Niederschlag, der in neutralen Lösungsmitteln schwer oder nicht, in Alkalien aber sehr leicht mit braungelber Farbe löslich ist, die auf Wolle und Seide fixirt werden kann. — Griefs bemerkt noch, dafs Er fast alle genannten Verbindungen, deren Darstellung sich die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin patentiren liefs (1), schon vor Jahren in Händen gehabt habe, dafs Er aber an deren technische Verwendbarkeit kaum glaube. — Durch Reaction von Diazoazoverbindungen auf Diamine erhielt Griefs den obigen isomere Azotripelbasen. *Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin)*, $C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_6H_3(NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von *salzs. Diazoazobenzol*, $C_6H_5N=NC_6H_3N_2 . HCl$, auf Phenylendiamin oder dessen Chlorhydrat in wässeriger Lösung und in äquivalenter Menge. Man läfst einige Tage stehen, erhitzt dann kurze Zeit zum Kochen, behandelt das ausgeschiedene gelbbraune Chlorhydrat der neuen Base, um diese in Freiheit zu setzen, mit Ammoniak, trocknet die Base und krystallisirt sie mehrmals aus heifsem Chloroform um. Derart werden schön braunrothe, auch in kochendem Benzol, Aether und Alkohol ziemlich leicht, in reinem Wasser kaum, in angesäuertem etwas leichter lösliche Nadeln gewonnen. Die Lösungen färben Wolle und Seide braunroth, Alkalien ändern die Farbe nicht. Bei 185° schmilzt die Base, in höherer Temperatur verpufft sie. Spuren derselben färben concentrirte Schwefelsäure violett, rauchende roth. Sie hat stärker basische Eigenschaften als ihr Isomeres und bildet zwei Reihen von Salzen. Das *zweifach-salzs. Salz*, $C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_6H_3(NH_2)_2 . 2HCl$, wird durch Erwärmen der fein gepulverten Base mit concentrirter Salzsäure als schwarzbraune amorphe Masse erhalten, aus der durch Kochen mit Wasser unter Austritt von 1 Mol. Salzsäure das *einfach-salzs. Salz* $C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_6H_3(NH_2)_2 . HCl$ entsteht. Dieses bildet sich auch beim Kochen der Base mit verdünnter Salzsäure. Anfangs hellbraun und amorph,

(1) Ber. 1883, 1519 (dieser JB. : technische Chemie).

geht es bei längerem Erhitzen mit Wasser in stahlgraue, glänzende, in siedendem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln über. Aus der alkoholischen Lösung der Base scheidet Platinchlorid das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_3(NH_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, als braunen, krystallinischen Niederschlag ab. *Azo-(Dibenzol-Toluylendiamin)*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_7H_5(NH_2)_2$, wird aus salzs. Diazoazobenzol und *m-Diamidotoluol* in hellbraunen Nadeln erhalten; es gleicht in jeder Hinsicht der vorigen Verbindung. Die beiden zuletzt beschriebenen Basen geben, ebenso wie die zuvor genannten, mit rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren. Diese bilden sich ferner durch Reaction von *p-Diazoazobenzolmonosulfosäure* (1), $C_6H_4(SO_3)N{=}NC_6H_4N{=}N$ (ring closure from SO_3 to the terminal N), auf m-Diamidobenzol und m-Diamidotoluol. *Azo-(p-Sulfoxylbenzol-Benzol-Phenylendiamin)*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_3(NH_2)_2$, erhält man als dunkelrothe Masse, wenn eine wässerige Lösung von salzs. m-Diamidobenzol *(m-Phenylendiamin)* mit einer äquivalenten Menge p-Diazoazobenzolmonosulfosäure einen Tag lang in der Kälte, darauf kurze Zeit in der Siedehitze behandelt wird. Durch Ueberführung in ihr Kaliumsalz, einmaliges Umkrystallisiren des letzteren aus viel heifsem Wasser und Ausfällung aus der siedenden wässerigen Lösung desselben durch Salzsäure wird die Säure in kupferrothen, mikroskopischen, in Alkohol und Aether sehr schwer löslichen, bei stärkerem Erhitzen verpuffenden Nädelchen erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön violettblauer Farbe. Das in kochendem Wasser sehr schwer lösliche und daraus beim Erkalten fast vollständig in dunkelbraunrothen, bronzeglänzenden Blättchen wieder auskrystallisirende *Kaliumsalz* (+ $2 H_2O$) färbt Wolle und Seide, weniger leicht auch Baumwolle, schön braunroth. *Azo-(Sulfoxylbenzol-Benzol-Toluylendiamin)*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4N{=}NC_7H_5(NH_2)_2$, entsteht aus p-Diazoazobenzolmonosulfosäure und m-Diamidotoluol in rothbraunen mikroskopischen Nädelchen. Es ähnelt sehr der vorigen Verbindung, doch liefert es beim

(1) JB. f. 1882, 586.

Färben etwas röthere Töne. — Griefs hat auch mehrere *Azoquadrupelverbindungen* dargestellt, so das *Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin-Benzol)*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_2(NH_2)_2N{=}NC_6H_5$, aus Diazoazobenzol und Chrysoïdin. Ueber dieselben, sowie über ihre kastanienbraun färbenden *Disulfosäuren* wird später berichtet werden.

W. H. Perkin (1) erhielt durch Zusatz von wässeriger *Diazobenzolchlorid*lösung zu einer mit alkoholischer Kalilauge versetzten alkoholischen *Nitrobenzylcyanidlösung*, bis die carmoisinrothe Farbe in eine gelbliche übergegangen war, Verdünnung mit Wasser, Umkrystallisiren des braunen Niederschlages aus Alkohol und Eisessig einen in orangegelben, bei 201 bis 202° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper von der empirischen Formel $C_{14}H_{10}N_4O_2$. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung wird auf Zusatz von Alkali schön violett, Säuren machen diese Farbe wieder verschwinden. Derselbe schreibt dem Körper die Constitution $C_6H_4(NO_2)CH(N{=}NC_6H_5)CN$ zu, wonach er ein *diazotirtes Phenylanilidoëssigsäure-Nitril (Nitrophenyldiazobenzolessigsäurenitril)* wäre. Auch andere *Diazoverbindungen* lassen sich mit Nitrobenzylcyanid combiniren. — Bei der Darstellung des gewöhnlichen (*p*-?)*Nitrobenzylcyanids* erhielt Derselbe einen andern, bei etwa 45° schmelzenden Körper, den Er als ein anderes (*o*-?)*Nitrobenzylcyanid* ansieht.

H. Silberstein (2) hat das Verhalten des *symmetrischen Tribromanilins* gegen salpetrige Säure untersucht. Zu dem Zwecke suspendirte Er das Tribromanilin in Alkohol und fuhr mit dem raschen Einleiten in der Wärme entwickelter salpetriger Säure fort, bis jenes fast ganz in einen gelben Körper verwandelt worden war. Dieser wurde von einer gleichzeitig in geringer Menge entstandenen schwach gefärbten Verbindung und einem Reste Tribromanilin durch Waschen mit Aether, bis der Rückstand in Wasser ganz löslich war, getrennt. Die so

(1) Chem. Soc. J. **43**, 111; Ber. 1883, 340. — (2) J. pr. Chem. [2] **27**, 98.

gewonnene Substanz ist *salpeters. Tribromdiazobenzol.* Leitet man selbst lange Zeit in der Kälte bereitete salpetrige Säure in langsamem Strome ein, so entsteht vorwiegend jener schwach gefärbte Körper und nur wenig von der gelben Verbindung, während der gröfste Theil des Tribromanilins unverändert bleibt. Jener Körper wird durch Behandeln mit Wasser und mit Alkohol von den beiden zuletzt genannten getrennt. Er ist *Hexabromdiazoamidobenzol.* Der Bildung des salpeters. Tribromdiazobenzols ist die Gegenwart von Salpetersäure sehr förderlich. Um dasselbe in gröfserer Menge rein zu erhalten, vertheilt man das Tribromanilin in 5 Thln. Alkohol, setzt überschüssige Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 zu, kühlt stark mit Eis und leitet salpetrige Säure, aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 bis 1,40 entwickelt, in raschem Strome ein, bis Alles gelöst ist. Aether fällt jetzt das salpeters. Tribromdiazobenzol, $C_6H_2Br_3N_2NO_3$, als hellgelben, krystallinischen Körper, der in trockenem Zustande ziemlich lange unverändert aufbewahrt werden kann, während er in Gegenwart von Feuchtigkeit sich sehr rasch zersetzt. Beim Erhitzen auf 85° oder starkem Reiben explodirt der Körper mit starkem Knall. Wasser und Salzsäure lösen ihn ziemlich leicht, Eisessig schwerer, Alkohol sehr schwer, Aether, Benzol und Chloroform fast nicht. Aus alkoholisch-wässeriger Lösung fällt ihn Aether bei vorsichtigem Zusatze in hellgelben glänzenden rhombischen Tafeln mit zugeschärften Kanten. Beim Behandeln mit Natronlauge, Ammoniak-, Cyankaliumlösung wird das Nitrat unter Stickstoffentwicklung zerstört, mit Schwefelammonium liefert es in wässeriger Lösung einen braunen Niederschlag, welcher sich rasch unter Explosion zersetzt. Bei mäfsigem Erwärmen mit Alkohol liefert es symmetrisches Tribrombenzol, Stickstoff und Salpetersäure; gleichzeitig entsteht Aldehyd. Beim Kochen mit Wasser entwickelt der Körper keinen Stickstoff. Bleibt die wässerige Lösung desselben einige Tage in der Kälte stehen, so fällt ein brauner Niederschlag aus, der vorwiegend aus Nadeln (wahrscheinlich Tri- und Tetrabrombenzol) besteht und nach dem Trocknen und dem Entfernen

der Nadeln durch Aether eine fast farblose Substanz hinterläßst, die beim Erhitzen noch verpufft. Steht die wässerige Lösung wochenlang, so scheiden sich am Boden einige dunkelbraune, beim Erhitzen verpuffende Krystalle aus. Wird salpeters. Tribromdiazobenzol mit Eisessig erhitzt, so löst es sich zunächst unverändert auf, bei stärkerem Erhitzen dagegen entweichen Stickstoff sowie dessen Oxyde und bei späterem Erkalten scheiden sich stark gefärbte Nadeln eines Körpers aus, von dem wenig Wasser aus der Mutterlauge noch mehr fällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder nach dem Destilliren mit Wasserdampf schmilzt dieser Körper bei 119°; er ist symmetrisches *Tribrombenzol*, $C_6H_3Br_3$. Beim Erwärmen von salpeters. Tribromdiazobenzol (25 g) mit Benzol (100 g) auf 40° entwickeln sich Stickstoff und Oxyde desselben, und es scheidet sich allmählich ein amorpher Körper aus, während das Benzol roth wird. Der mit Aether gewaschene Niederschlag verpufft beim Erhitzen; beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol wird er schon in der Kälte, rascher bei mäfsigem Erhitzen in einen gelben krystallinischen Körper übergeführt. Dieser ist eine sehr schwache Base, jener amorphe Körper war ihr salpeters. Salz. Die aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Base hat die Formel $C_6H_2Br_2N_2O$, sie ist ein *Dibromdiazophenol*. In trocknem Zustande und bei Lichtabschlufs ist sie ziemlich beständig, beim Erhitzen auf 142° verpufft sie. Kochendes Wasser läfst sie intact, kochender Alkohol zersetzt sie bei lange fortgesetztem Kochen theilweise. Der Körper ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser, aus welchem er beim Erkalten in gelben schiefen Prismen krystallisirt, leicht löslich in heifsem Aethyl- und Amylalkohol, wenig in Aether und Chloroform, leichter in warmem Benzol. Bei mäfsigem Erwärmen der Base mit concentrirten Säuren liefert sie Salze, welche Wasser wieder zerlegt, bei stärkerem Erhitzen erfolgt Stickstoffentwicklung, bei Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Entstehen von Tribromphenol. Kochen des Dibromdiazophenols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugt etwas Dibromchinon, Reduction mit Zinn und Salz-

säure *Dibrom-p-amidophenol* und Ammoniak, welches erstere aus der farblosen, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten eingedampften Flüssigkeit in Form des Chlorhydrats als schwach gefärbte quadratische Prismen erhalten wird. Dem obigen Dibromdiazophenol kommt die Constitution : (Br : Br : N_2 : O = 2 : 6 : 1 : 4) zu. Die Benzolmutterlauge von der Darstellung des salpeters. Dibromdiazophenols liefert beim Verdunsten des Benzols in der Kälte neben Nitrobenzol ein krystallinisches Gemenge eines in Aether schwer löslichen und eines darin leicht löslichen Körpers, von denen der erstere freies Dibromdiazophenol, der andere unsymmetrisches Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkt 98° ist. Dieselben Körper wie mit Benzol entstehen beim Erwärmen des salpeters. Tribromdiazobenzols mit Chloroform, aufserdem entsteht dabei noch wenig Chlorpikrin. Wird von der secundären Einwirkung des Benzols und des Chloroforms abgesehen, so zerfällt das salpeters. Tribromdiazobenzol in der Hitze in Dibromdiazophenol und Tetrabrombenzol. — *Schwefels. Tribromdiazobenzol*, $C_6H_2Br_3N_2HSO_4$, wird entweder durch Versetzen der wässerigen Lösung des Nitrats mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether, oder durch Behandeln des Tribromanilins in mit Schwefelsäure versetztem Alkohol mit salpetriger Säure bis zur Lösung und Fällen mit Aether dargestellt. Das in fast farblosen Prismen erhaltene Salz färbt sich beim Aufbewahren mit der Zeit braun, es zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether und Benzol. Schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, zersetzt es sich mit Alkohol in Tribrombenzol, Schwefelsäure und Stickstoff unter Auftreten von Aldehyd. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser liefert das Sulfat kein Tribromphenol, sondern es scheidet sich alsdann in reichlicher Menge ein brauner, amorpher, 2 Proc. Stickstoff enthaltender Körper aus, der nicht identificirt werden konnte. Die Mutterlauge giebt an Aether eine sehr geringe Menge Krystalle ab, die nicht Tribromphenol sind. Wird das schwefels. Tribromdiazobenzol mit Eisessig behandelt, so entsteht neben wenig Harz fast nur Tri-

brombenzol, während der ganze Stickstoff entweicht. Beim Erwärmen des schwefels. Tribromdiazobenzols mit Benzaldehyd erfolgt unter Stickstoffentwicklung Dunkelwerden der Lösung, beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Tribrombenzol und schwefels. Ammonium. Kochendes Benzol läßt das Sulfat unverändert. — Das *Tribromdiazobenzolchlorid* auf ähnliche Weise wie das Sulfat und Nitrat zu bereiten, gelang nicht, sondern es wurden dann von dem zum Ausfällen des Chlorids angewandten Aether nur nach und nach farblose Nadeln von Tribromchlorbenzol abgeschieden, während in der Lösung freies Brom nachweisbar war. Beim Versetzen der durch Behandlung von in Eisessig suspendirtem Tribromanilin mit salpetriger Säure erhaltenen Lösung mit Salzsäure konnte das gewünschte Chlorid ebenfalls nicht abgeschieden werden, sondern es resultirte dann Tribromchlorbenzol, während die Diazoverbindung in der Lösung blieb, aus welcher sie durch Bromwasser in Form ihres Perbromids gefällt werden konnte. Zu des letzteren Darstellung löst man das salpeters. Salz in concentrirter Salzsäure, was sehr leicht von Statten geht, und erwärmt, wobei die Flüssigkeit dunkelgelb wird und hellgelbe Prismen des *Tribromdiazobenzolchloridperbromids* $C_6H_2Br_3N_2ClBr_2$ abscheidet. Das Filtrat enthält neben Diazosalzen mit wechselnden Gehalten an Chlor und Brom gechlorte und gebromte Benzole. Die Krystalle zeigen alle Eigenschaften der Perbromide. Im trocknen Zustande und bei Lichtabschluß lassen sie sich unverändert aufbewahren, beim Erhitzen verpuffen sie bei 100° unter Zerfall in Tribromchlorbenzol, Stickstoff und Brom. Die meisten Lösungsmittel nehmen sie kaum auf, am besten lösen sie sich noch in Wasser und Alkohol. Mit Eisessig erwärmt liefert der Körper unter Freiwerden von Brom und Stickstoff *Tribrommonochlorbenzol*, $C_6H_2Br_3Cl$, welches nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. Die aus Alkohol bei langsamem Verdunsten erhaltenen seideglänzenden, farblosen, langen Nadeln schmelzen bei 80° und sublimiren sehr leicht. Trägt man das Tribromdiazo-

benzolchloridperbromid in kleinen Portionen in verdünntes wässeriges Ammoniak ein, so fällt ein stark braungefärbter Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol farblose, bei 59° schmelzende, bei etwas höherer Temperatur schwach verpuffende Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_2Br_3$–(–N–N=N) liefert: *Tribromdiazobenzolimid*. Die Verbindung kann mit Wasserdämpfen destillirt werden; sie löst sich in Wasser nicht, in warmem Alkohol, Aether und Chloroform leicht. Mit aromatischen Aminen reagirt das Perbromid wie andere Diazosalze. In einer abgekühlten alkoholischen Anilinlösung löst es sich ohne Stickstoffentwicklung, Salzsäurezusatz verwandelt die Farbe der Lösung in intensives Roth. Wasser fällt Tribromanilin aus, salzs. und bromwasserstoffs. Anilin bleiben dabei gelöst. Mit alkoholischen Lösungen von Dimethylanilin und Methyldiphenylamin liefert das Perbromid rothe krystallinische Niederschläge von *Dimethylamidoazotribrombenzol* und *Methylphenylamidoazotribrombenzol* (siehe unten). Mit Quecksilberdiphenyl setzt sich das Perbromid in die Verbindung $Hg(C_6H_5)Br$, Monobrombenzol, Tribrommonochlorbenzol und Stickstoff um. — Wird salpeters. Tribromdiazobenzol in wässeriger Lösung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, die kein unverbundenes Brom enthält, so fallen gelbe Krystalle von *Tribromdiazobenzolbromid*, $C_6H_2Br_3N_2Br$, aus, welche glänzende, goldgelbe, rhombische Tafeln bilden, die bei Lichtabschlufs einige Zeit unverändert bleiben, im directen Sonnenlichte aber rasch in Tetrabrombenzol und Stickstoff zerfallen. *Tribromdiazobenzolbromidperbromid*, $C_6H_2Br_3N_2Br_3$, wird beim Versetzen der wässerigen Lösung des salpeters. Tribromdiazobenzols mit Brom und Bromwasserstoffsäure als amorpher Niederschlag gewonnen. In orangegelben prismatischen Nadeln wird es durch Behandeln des Nitrats in wässeriger Lösung mit concentrirter, von unverbundenem Brom freier Bromwasserstoffsäure und Erhitzen des Filtrats vom ausfallenden Bromid bis zur Krystallbildung erhalten. Das Bromidperbromid gleicht in allen Umsetzungen

völlig dem Chloridperbromid. Durch Erwärmen des Bromids und des Perbromids mit Eisessig resultirt unsymmetrisches Tetrabrombenzol (1) vom Schmelzpunkt 98,5°. — Concentrirte Jodwasserstoffsäure erzeugt in der wässerigen Lösung des salpeters. Tribromdiazobenzols stürmische Stickstoffentbindung, unter Ausscheidung von durch Jod braun gefärbtem *Tribromjodbenzol*, $C_6H_2Br_3J$, das in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich ist, aus Alkohol in farblosen, bei 103,5° schmelzenden, leicht sublimirenden Nadeln krystallisirt. — Das Eingangs dieses Referates erwähnte *Hexabromdiazoamidobenzol*, $C_6H_2Br_3N_2NH(C_6H_2Br_3)$, ist ziemlich beständig, es wird von kalten Säuren nicht angegriffen, in der Wärme durch dieselben unter Stickstoffentwicklung zersetzt. In Wasser und Alkohol löst es sich nicht, in Aether sehr schwer, in Chloroform leichter, in heifsem Benzol sehr leicht. Aus Chloroform und Benzol krystallisirt es in kleinen farblosen, bei 158° unter partieller Zersetzung schmelzenden, bei weiterem Erhitzen verkohlenden Nadeln. Alkohol und Benzol lassen es in der Siedehitze unverändert, Eisessig zersetzt es dagegen unter Stickstoffentwicklung. — Beim Eintragen von salpeters. Tribromdiazobenzol (1 Mol.) in eine gut abgekühlte alkoholische Lösung von Anilin (2 Mol.) scheidet sich allmählich ein gelber Körper aus, ohne dafs Stickstoff auftritt. Auch die Mutterlauge enthält noch von dieser Substanz, die durch Wasser ausgefällt werden kann. Dieselbe ist *Tribromdiazoamidobenzol*, $C_6H_2Br_3N_2NH(C_6H_5)$; sie wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist in trocknem Zustande beständig, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist 104°. Aus Alkohol krystallisirt das Tribromdiazoamidobenzol in gelben, glänzenden, schiefen, triklinen Prismen. Bei langem Kochen mit Alkohol giebt es Stickstoff ab, Benzol greift es dagegen nicht an. Beim Erwärmen mit Eisessig bis zum Aufhören der Gasentwicklung

(1) Vgl. JB. f. 1882, 521.

scheidet es Tribromanilin ab. Auch aus salpeters. Tribromdiazobenzol und p-Toluidin wurde leicht eine Diazoamidoverbindung erhalten, die beim Erwärmen mit Eisessig Tribromanilin gab. — *Dimethylamidoazotribrombenzol*, $C_6H_2Br_3N$=$NC_6H_4N(CH_3)_2$, scheidet sich beim Eintragen von salpeters. Tribromdiazobenzol (1 Mol.) in eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Dimethylanilin (2 Mol.) krystallinisch aus; es wird mit Alkohol ausgekocht oder mit Wasserdampf behandelt, um beigemengtes Tribrombenzol zu entfernen. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, schwer in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig, aus dem sie in sehr schönen rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 161° krystallisirt. Sie bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, so mit rauchender Salzsäure das in goldgelben, mit der Zeit dunkelroth werdenden Blättchen sich ausscheidende *Chlorid*. — *Methylphenylamidoazotribrombenzol*, $C_6H_2Br_3N$=$NC_6H_4N(CH_3, C_6H_5)$, wird in gleicher Weise wie die vorige Verbindung aus Methyldiphenylamin und salpeters. Tribromdiazobenzol erhalten; es wird mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, schwer in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig, aus welchem sie in grofsen, rothbraunen, bei 138° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften und löst sich nicht in rauchender Salzsäure.

W. G. Mixter (1) hat Reductionen von *Nitroverbindungen* mit Zink und Ammoniak in alkoholischer Lösung und unter Zusatz von etwas Platinchlorid ausgeführt. *Nitrobenzol* lieferte dabei Azobenzol und Benzidin. — *p-Nitroacetanilid* ergab *p-Azooxyacetanilid*, $C_{16}H_{16}N_4O_3$, welches nach dreitägigem Stehen abfiltrirt, mit Alkohol und verdünnter Salzsäure gewaschen, zuletzt aus Alkohol krystallisirt wurde. Es bildete derart kleine haarfeine gelbe Formen vom Schmelzpunkt 275 bis 278°. Das alkoholische Filtrat von der Reduction des Nitroacetanilids enthielt p-Phenylendiamin und *p-Azoacetanilid*, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, welches

(1) Am. Chem. J. 5, 1, 282.

bei 281 bis 282° schmilzt. *m-Nitroacetanilid* ergab bei gleicher Behandlung eine Substanz, welche gleiche Moleküle Azooxyacetanilid und Azoacetanilid zu enthalten schien. Das durch Verseifen des p-Azooxyacetanilids mit alkoholischer Kalilösung erhaltene *p-Azooxyanilin*, $C_{12}H_{12}N_4O$, schmilzt bei 182 bis 184°, löst sich leicht in Alkohol, schwer in siedendem Wasser; es krystallisirt als flockige gelbe Masse. Das salzs. und das schwefels. Salz sind fast weifs. Das *Chloroplatinat*, $C_{12}H_{12}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, scheidet sich aus Alkohol in langen bräunlichrothen Nadeln aus. Bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium giebt das p-Azooxyanilin in der Kälte eine, nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei etwa 191° schmelzende grüne Base, die nur verunreinigtes Azooxyanilin zu sein scheint. — *m-Azooxybenzanilid*, $C_{26}H_{20}N_4O_3$, aus m-Nitrobenzanilid in der obigen Weise erhalten, schmilzt bei etwa 272°; es löst sich fast nicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge spaltet es nur eine Benzoylgruppe ab. Dauert die Reduction zu lange, so entsteht daneben auch *Azobenzanilid*. Nach einigen Tagen stellt der Niederschlag ein Gemisch gleicher Moleküle Azo- und Azoxybenzanilid vor. — Mit Hülfe von heifser concentrirter Salzsäure entsteht aus dem p-Azoacetanilid *p-Azoanilin*, $C_6H_4(NH_2)N{=}N(NH_2)C_6H_4$, welches dunkelgelb, in Wasser wenig, in Alkohol sehr leicht löslich ist. — A. W. Robert stellte nach obiger Methode das *p-Azooxybenzanilid*, $C_{26}H_{20}N_4O_3$, aus p-Nitrobenzanilid (Schmelzp. 199°) dar. Es schmilzt bei 310°, ist hellgelb gefärbt, unlöslich in Alkohol und Wasser, leicht löslich in starker alkoholischer Kalilauge, welche es in der Siedehitze in p-Azooxyanilin überführt. Im Filtrate von der Reduction des p-Nitrobenzanilids war p-Amidobenzanilid, aber kein *p-Azobenzanilid* enthalten. Mixter erhielt aus dem *Benzoylderivate* des bei 77,5° schmelzenden *Nitrotoluidins* durch Reduction mit Zink und Ammoniak *Azooxybenztoluid*, $C_7H_6NHC_7H_5ON{-}O{-}NC_7H_6ONHC_7H_6$ (die beiden N durch einen Strich verbunden), vom Schmelzpunkt 290°, welches hellgelb, in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Durch Erhitzen desselben mit con-

centrirter Schwefelsäure auf 100° oder mit Salzsäure auf 180° konnte daraus ein *Azooxytoluidin* nicht erhalten werden.

Ch. Girard und A. Pabst (1) haben einige neue *Azoderivate* auf ihre färbenden Eigenschaften geprüft. *Methylresorcin* liefert mit *p-Diazobenzolmonosulfosäure* ein Gelborange, *Pyrogallolsulfosäure* ein Orange, das nicht an der Faser haftet, *Kresylol* ebenfalls ein Orange, *Methyldiphenylamin* ein schönes Orange, welches von dem mit Diphenylamin erhaltenen wenig differirt, *Methyldixylidin* ein Ponceauorange und *Methyldinaphtylamin* ein rothes Orange. — *Diazonaphtalinsulfosäure* giebt mit *Methyldiphenylamin* ein Ponceauroth, mit *Benzyldiphenylamin*, *Dixylidin*, *Methyldixylidin*, *Dinaphtylamin*, *Kresylnaphtylamin*, *Methyldinaphtylamin*, flüssigem oder festem *Aethyldikresylamin* und *Amyldiphenylamin* von ponceau- bis carmoisinroth variirende Nuancen. — Das *Diazodinitrophenol* aus Pikraminsäure liefert mit *Resorcin* ein Granatroth, welches ziemlich rasch in Kastanienbraun (Marron) übergeht. Die granatrothe ammoniakalische Lösung färbt die Faser röthlich kastanienbraun. *Methylresorcin* ergiebt ein ziemlich schönes Granatroth, *Dimethylresorcinsulfosäure* ein Braunroth, *Phenol* ein Orange, *Methylnaphtol* ein Violett, *Amidoazonaphtalin* ein intensives Braun, *Gallussäure* ein sehr schönes Gelbbraun. *Cörulein* läfst sich ziemlich schwer combiniren, es giebt ein Grün und mit *Eosin* ein schönes Braun. *Alizarinsulfos. Natrium* ergiebt ein Braungrün, *rosanilinsulfos. Natrium* ein Granatbraun, *anthrachinonsulfos. Natrium* ein Braungrün, das sich sehr dem Olivengrün nähert. *Phtalsäure* und *Phtalimid* liefern ein Gelbbraun, *Methyldiphenylamin* Braun, *Oxyimidonaphtol* ein sehr schönes Braun, *Pikrinsäure* und *Pikraminsäure* ein braunes Orange. Girard und Pabst folgern aus diesen Untersuchungen, dafs die Azoverbindungen um so weniger färben, je symmetrischer ihr Molekül ist, dafs die Einführung einer sulfurirten Gruppe die Farbe nach Orangegelb und die Einführung methylirter Phenol- oder Aminreste die Nuance leicht nach Roth hinüberdrängt.

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 495; Bull. soc. chim. [2] **39**, 119.

R. Meldola (1) hat *secundäre* und *tertiäre Azoverbindungen* dargestellt, indem Er vom Nitroderivate eines Amidoazokörpers ausging. Wurde ein solcher, $NO_2R-N=N-RNH_2$, reducirt, wurden sodann in dem entstandenen Diamidoazoderivat vom Typus $NH_2R-N=N-RNH_2$ die beiden Amidogruppen gleichzeitig diazotirt und das Product schliefslich mit 2 Mol. eines Phenoles combinirt, so resultirte ein tertiärer Azokörper vom Typus : $Ph-N=N-R-N=N-R-N=N-Ph$. Durch Diazotiren des ursprünglichen Nitroamidoazoderivats, Combiniren mit einem Phenolreste, Reduction der Nitrogruppe in dem zu erwartenden secundären Nitroazokörper vom Typus $NO_2R-N=N-R-N=N-Ph$ und Wiederholung der beiden zuerst genannten Operationen liefs sich ein tertiärer Azokörper von obiger allgemeinen Formel nicht in befriedigender Menge gewinnen. — Die erforderlichen *Nitroamidoazoverbindungen* werden durch Reaction von diazotirten Nitroamidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Monoamine dargestellt. Dazu wurden von Meldola Salze des aus p-Nitroanilin gewonnenen *Diazo-p-nitrobenzols* angewandt. Behufs der Diazotirung wird das p-Nitroanilin mit wenig Wasser zerrieben, durch Zusatz starker Salzsäure eben gelöst und die berechnete Menge von salpetrigs. Natrium in wässeriger Lösung unter Kühlung allmählich hinzugefügt. — Läfst man eine Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid (1 Mol.) in eine solche von salzs. *m-Xylidin* (1 Mol.) in Alkohol einfliefsen, so scheidet sich die Diazoverbindung $(NO_2)C_6H_4N_2-NH-C_8H_9$ als voluminöser röthlicher Niederschlag aus, der bei mehrstündigem Stehen in das isomere *p-Nitrobenzol-Azoamido-m-xylol*, $(NO_2)C_6H_4N_2C_8H_8(NH_2)$, übergeht, dessen *Chlorhydrat* schön scharlach gefärbt ist. Das ausgeschiedene Salz wurde mit angesäuertem Alkohol und Wasser gewaschen, sodann durch Ammoniak zersetzt. Die abgeschiedene braune Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in ziegelrothen, bei 141° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und concentrirter Schwefelsäure lösen. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(NO_2)N_2C_8H_8NH_2$.

(1) Chem. Soc. J. 43, 425.

$HCl]_2 . PtCl_4$, besitzt grünen Metallglanz. Die *Salze* der Base mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Alkohol unlöslich und werden in schönen rothen Nadeln mit violettem Reflex gewonnen. Die Constitutionsformel der neuen Base, welche wahrscheinlich ein Gemisch zweier Modificationen ist, kann durch $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=N_{[3\ u.\ 5]}C_6H_2CH_{3[3]}CH_{3[1]}NH_{2[5\ u.\ 3]}$ ausgedrückt werden. — Unter genau analogen Bedingungen bildet sich aus dem Diazo-p-nitrobenzol und *α-Naphtylamin* das *p-Nitrobenzol-Azoamido-α-naphtalin*, $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6NH_{2[\alpha]}$. Die freie Base ist braun, ziemlich schwierig in kochendem Alkohol löslich, aus dem sie beim Erkalten sich in ganz kleinen Nädelchen wieder ausscheidet. Aus Benzol und seinen Homologen krystallisirt sie in braunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 252°. Auf Zusatz von Salzsäure zu einer heifsen Lösung der Base im Alkohol krystallisirt das *Chlorhydrat* in haarfeinen, schwach violett schimmernden Nadeln aus. Starke Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Das amorphe violette *Platinsalz* $[C_6H_4(NO_2)N_2C_{10}H_6NH_2 . HCl]_2 . PtCl_4$ fällt aus einer heifsen alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid aus. Bei der vollständigen Reduction liefert die Base p-Phenylendiamin und ein Naphtylendiamin, welches bei der Oxydation α-Naphtochinon giebt, wonach ihre Constitution die oben angegebene ist. — Um aus Diazo-p-nitrobenzol und *β-Naphtylamin* das *p-Nitrobenzol-Azoamido-β-naphtalin* $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6NH_{2[\beta]}$ zu erhalten, arbeitet man vortheilhafter in wässeriger als in alkoholischer Lösung, da die *Salze* der neuen Base in Alkohol leicht löslich sind. Das ausgeschiedene bronzefarbige *Chlorhydrat* lieferte eine Base, die aus der rothen Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in prächtigen, schön goldglänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte. Die Base liefert auch mit Aceton und Chloroform, rothe, mit Benzol, Toluol u. s. w. dagegen orangefarbige Lösungen. Die violette Lösung in starker Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz roth. Aus einer starken alkoholischen Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4(NO_2)N_2C_{10}H_6NH_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, als röthlich-

braunes, amorphes Pulver aus. Die Constitution der Base ist wahrscheinlich die oben angenommene. — Meldola behandelt ferner die Reduction der vorgenannten *Nitroamidoazoverbindungen*. Die beiden zuerst genannten Verbindungen wurden zu diesem Zwecke in Alkohol gelöst, die Lösung wurde in kaltes Wasser eingetragen, der rothe voluminöse Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser einige Stunden mit Schwefelammonium erwärmt. Die dann ausgeschiedene gelbe Diamidobase, das *p-Amidobenzol-Azoamido-m-Xylol*, $NH_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=NC_8H_8NH_2$, ist nach dem Krystallisiren aus kochendem Wasser schön goldgelb gefärbt, schmilzt bei 163°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und den meisten anderen Lösungsmitteln, in starker Schwefelsäure mit gelber, beim Verdünnen in orange umschlagender Farbe. Die Lösungen des in Wasser sehr leicht löslichen *Chlorhydrats*, *Sulfats* und *Nitrats* sind orange gefärbt. Auf Zusatz überschüssiger Säure fallen zweifach-saure Salze aus; so wird das *zweifach-salzsaure*, $C_6H_4(NH_2)N_2C_8H_8(NH_2).2HCl$, als amorpher, brauner, flockiger Niederschlag erhalten, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ein braunes amorphes Pulver von der Zusammensetzung $[C_6H_4(NH_2)N_2C_8H_8NH_2].2HCl.PtCl_4$ abscheidet. Das *p-Amidobenzol-Azoamido-α-naphtalin*, $NH_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6NH_{2[\alpha]}$, bildet ockerfarbige, bei 159 bis 160° schmelzende Nadeln. Die *Salze* dieser Base lösen sich mit fuchsinrother Farbe leicht in Wasser, überschüssige Säure fällt aus diesen Lösungen die *zweifach-sauren Salze*. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schön roth gefärbt. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(NH_2)N_2C_{10}H_6NH_2].2HCl.PtCl_4$, gleicht nach Darstellung und Aussehen dem der vorigen Verbindung. Bei der Behandlung einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Zinkstaub tritt völlige Entfärbung ein. Das Filtrat liefert beim Stehenlassen mit Eisenchlorid Benzochinon und α-Naphtochinon. — Zur Reduction des p-Nitrobenzol-Azoamido-β-naphtalins muſs ein abweichender Weg eingeschlagen werden. Man reducirt dasselbe in kalter alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium und gieſst die dadurch gelb gewordene

Lösung in Wasser, wodurch ein orangefarbiger Niederschlag entsteht, der neben dem Diamidoazokörper auch Schwefel zu enthalten scheint und der später eingehender studirt werden soll. — Die beschriebenen Diamidoazoverbindungen sind den *Chrysoïdinen* isomer. Sie sind gelbe oder orangefarbige *Farbstoffe*, die am besten in neutralem oder schwach alkalischem Bade angewandt werden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure gehen beide Amidogruppen leicht in die Diazogruppe über, so dafs eine ganze Reihe neuer tertiärer Azoverbindungen gewonnen werden kann. — Eine secundäre Nitroazoverbindung von der Formel $NO_2R-N=N-R-N=N-Ph$ konnte Meldola aus p-Nitrobenzol-Azoamido-m-Xylol, nicht aber aus den entsprechenden α- und β-Naphtylaminderivaten, durch Einwirkung von salpetriger Säure und Combinirung der erhaltenen diazotirten Verbindung mit einem Phenole darstellen. Man versetzt die alkoholische Lösung der Base mit der Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser und säuert die Mischung unter Abkühlung mit Salzsäure an. Das anfangs ausfallende Chlorhydrat der Base löst sich rasch wieder auf und es resultirt eine orangefarbige Lösung des Tetraazoderivates. Durch Eingiefsen derselben in die alkalischen Lösungen berechneter Mengen von Phenolen wurden die secundären Nitroazoverbindungen von obiger allgemeiner Formel erhalten. *p-Nitrobenzol-Azo-m-Xylol-Azo-β-Naphtol*, $C_6H_4(NO_2)N_2C_8H_8N_2C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$, läfst sich als brauner Niederschlag erhalten, der nach dem Waschen und Trocken ein grünes, metallglänzendes Pulver bildet. Aus kochendem Anilin krystallisirt es beim Erkalten in kleinen metallglänzenden, grünen Nadeln. Die aus Toluol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 278°. Sie löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, selbst in der Siedehitze, etwas leichter in siedender alkoholischer Kalilauge und zwar mit violetter Farbe, die beim Stehen in roth übergeht. Kochendes Nitrobenzol löst die Verbindung mit fuchsinrother, starke Schwefelsäure mit grüner, beim Verdünnen in violett übergehender Farbe. Die aus ihr mit Hülfe von rauchender Schwefelsäure (80 Proc. Anhydrid) gewonnene *Sulfosäure* hat keine beson-

deren färbenden Eigenschaften. Die Constitution der beschriebenen secundären Verbindungen ist, wenn 2 Isomere entstehen, $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=N_{[2 u. 5]}C_6H_2CH_{3[3]}CH_{3[1]}N_{[5 u. 2]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$. — *p-Nitrobenzol-Azo-m-xylol-Azo-α-Naphtol* gleicht im Allgemeinen der vorigen Verbindung, doch löst es sich etwas leichter in Alkohol, Eisessig u. s. w., auch sind seine Lösungen röther. — *p-Nitrobenzol-Azo-m-xylol-Azo-β-naphtolmonosulfosäure*, $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=NC_8H_8N=N_{[\alpha]}C_{10}H_5(HO_{[\beta]}HSO_{3[\beta]})$, wurde in Form ihres Ammoniumsalzes als röthliche, voluminöse Substanz gefällt, als die Lösung des Tetraazosalzes mit einer solchen des Ammoniumsalzes von Schäffer's (1) β-Naphtolmonosulfosäure und Ammoniak versetzt wurde. Alle *Salze* der obigen Säure sind sehr schwer löslich und färben aus saurem Bade Seide und Wolle bordeaux-roth. Das dem vorigen ähnliche α-Naphtolsulfosäurederivat färbt röthlichbraun. *p-Nitrobenzol-Azo-m-xylol-Azophenol*, $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=NC_8H_8N=N_{[4]}C_6H_4(HO)_{[1]}$, ist ein orangefarbiges Pulver, welches wenig in kochendem Alkohol und Toluol, leicht in heifsem Anilin löslich ist. Alle Lösungen der Verbindung sind orange gefärbt; Natronlauge wandelt die orange Farbe der Alkohollösung in röthlichviolett um. Schwefelsäure löst die Substanz mit schön blauer Farbe. *p-Nitrobenzol-Azo-m-xylol-Azoresorcin*, $NO_{2[1]}C_6H_4N_{[4]}=NC_8H_8N=N_{[4]}C_6H_3(HO_{[3]}HO_{[1]})$, ist eine dunkelbraune, amorphe, in kochendem Alkohol, Toluol und Eisessig mit orangpr Farbe ziemlich schwer lösliche Substanz. Mit Toluol gereinigt schmilzt es bei 231°. Die Lösung in alkoholischer Natronlauge ist schön roth, wird aber durch überschüssiges Alkali violett. In starker Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Die in ein saures Bad gegossene alkalische Lösung der Substanz färbt Seide und Wolle satt braun. — Folgende *tertiäre Azoverbindungen* stellte Meldola auf dem zu Anfang dieses Referates angedeuteten Wege aus Diamidoazokörpern dar. *β-Naphtol-p-Azobenzol-Azo-α-naphtalin-Azo-β-naphtol*, $C_6H_4=[-N_{[1]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}, -N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$, wurde durch Lösen der Di-

(1) JB. f. 1869, 488; vgl. auch JB. f. 1882, 429.

amidoazobase $C_6H_4(NH_2)N_2C_{10}H_5(NH_2)_{[\alpha]}$ in verdünnter Salzsäure, allmählichen Zusatz der theoretischen Menge Natriumnitrit (2 Mol.) unter Kühlen und Eingiefsen der orangegefärbten Lösung in eine wässerig-alkalische Auflösung von β-Naphtol als dunkel metallisch-grünes Pulver gefällt, wovon ein Theil in kaltem Anilin löslich ist, während der andere darin unlöslich ist und daher aus der Lösung in heifsem Anilin herauskrystallisirt. Letzterer ist in kochendem Alkohol, Aceton und Eisessig so gut wie unlöslich, in Chloroform und den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe sehr schwer löslich. Siedendes Nitrobenzol löst den Körper mit violetter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt höher als 295°. Dieses ist die sogenannte unlösliche Modification. Die lösliche Modification wird aus der Anilinlösung durch Zusatz von Alkohol und Neutralisiren des Anilins mit Salzsäure als flockiger, violetter Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wurde derselbe in alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung in angesäuertes Wasser eingegossen. Diese in allen Lösungsmitteln leichter lösliche Modification konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Eine *Disulfosäure* $C_6H_4=[-N_{[1]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_5(HSO_{3[\beta]}HO_{[\beta]}), \quad -N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_5(HSO_{3[\beta]}HO_{[\beta]})]$ der vorigen Verbindung entsteht, wenn eine Lösung des diazotirten Diamidoazokörpers mit einer alkalischen Lösung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure gemischt wird. Das *Ammoniumsalz* fällt als violette, in kochendem Wasser lösliche Substanz aus. Mineralsäuren scheiden die in heifsem Wasser unlösliche freie Disulfosäure aus, welche keine färbenden Eigenschaften besitzt. Das entsprechende nicht sulfonirte *α-Naphtolderivat* gleicht dem β-Naphtolderivate sehr. Es bildet ein bronzefarbiges, in alkoholischem Kali mit blauer Farbe lösliches Pulver. Die Lösung in Anilin ist roth, die in starker Schwefelsäure indigblau. Das entsprechende *Phenolderivat*, $C_6H_4=[-N_{[1]}=N_{[4]}C_6H_4(HO)_{[1]}, \quad -N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[4]}C_6H_4(HO)_{[1]}]$, ist ein bronzegrünes Pulver, welches sich in kochendem Alkohol und Toluol mit oranger, in alkoholischem Kali mit violetter und in Schwefelsäure mit dunkel indigblauer Farbe löst. Die entsprechende *Resorcinverbindung*, $C_6H_4=[-N_{[1]}=$

$N_{[4]}C_6H_3(HO_{[3]}HO_{[1]})$, $-N_{[4]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[4]}C_6H_3(HO_{[3]}HO_{[1]})]$, wird als brauner flockiger, beim Trocknen bronzefarbig werdender Niederschlag erhalten, der sich in Alkohol mit rother, in alkoholischer Kalilauge mit violetter und in starker Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe löst. Aufser dem β-Naphtolderivate ist keine der genannten tertiären Azo-Phenolverbindungen gut krystallisirbar. — Durch Diazotiren der Diamidoazobase $C_6H_4(NH_2)N_2C_8H_8(NH_2)$ und Eingiefsen der orangefarbigen Lösung in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (2 Mol.) wurde ein tief violetter, in getrocknetem Zustande matt metallisch aussehender Niederschlag gewonnen, der aus siedendem Anilin beim Erkalten in kleinen bronzegrünen Nadeln auskrystallisirte. Ein Isomeres konnte in diesem Falle nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Verbindung erwies sich als *β-Naphtol-p-Azobenzol-Azo-m-xylol-Azo-β-naphtol*, $C_6H_4=[-N_{[1]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$, $-N_{[4]}=NC_8H_8N=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}]$. Die Substanz löst sich in Anilin und Xylol mit violetter Farbe, in Alkohol und Eisessig so gut wie nicht, in heifser alkoholischer Kalilösung mit bläulich-violetter Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grünlichblauer Farbe, Wasser bewirkt in der Lösung eine Fällung. Rauchende Schwefelsäure erzeugt eine *Sulfosäure*, welche Seide und Wolle violett färbt. — Ferner liefs Meldola p-Nitrodiazobenzolchlorid (1 Mol.) auf secundäre Monoamine (1 Mol.) einwirken, so in wässeriger Lösung auf eine alkoholische Lösung von *Diphenylamin* (1). Das aus dem ausgefallenen braunen Chlorhydrate erhaltene rothe *p-Nitrobenzol-Azodiphenylamin*, $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4NHC_6H_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braunen, bei 151° schmelzenden, in Alkohol mit oranger Farbe leicht löslichen Blättchen. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure das *Chlorhydrat* in kleinen Nadeln von schön violettem Reflex aus. Das Salz wird durch Wasser oder beim Liegen an der Luft zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit violetter Farbe. *p-Amidobenzol-Azodi-*

(1) Vgl. auch Roussin und Poirrier in der JB. f. 1879 1172 citirten Abhandlung.

phenylamin, $C_6H_4(NH_2)N=NC_6H_4NHC_6H_5$, wird aus der Nitrobase durch Reduction mit Schwefelammonium in kalter alkoholischer Lösung und Verdünnen der nach wenigen Minuten gelb gewordenen Flüssigkeit mit Wasser als orangefarbige, bei 90 bis 91° schmelzende krystallinische Substanz gewonnen. Die *Salze* lösen sich in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe. Die freie Base löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und den Benzolkohlenwasserstoffen mit gelber Farbe. Auf Salzsäurezusatz wird die Alkohollösung zunächst grün, dann roth. Die violette Lösung in starker Schwefelsäure wird beim Verdünnen roth. Die Salze färben Seide und Wolle schön gelblichorange. Behufs der Diazotirung wurde die salzsaure alkoholische Lösung der Base mit der Lösung der theoretischen Menge Natriumnitrit in Wasser unter guter Kühlung nach und nach versetzt. Als die erhaltene orangefarbige Lösung allmählich mit einer wässerigen Lösung von β-Naphtolnatrium versetzt wurde, fiel *β-Naphtol-p-Azobenzol-Azodiphenylamin*, $C_6H_4=[-N_{[1]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}, -N_{[4]}=N_{[4]}C_6H_4(NHC_6H_5)_{[1]}]$, als röthlicher Niederschlag aus, der nach wiederholtem Lösen in alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Säure ein violettes, getrocknet bronziges Pulver bildete. Der Körper schmolz nach dem Krystallisiren aus heißem Eisessig bei 203 bis 204°. Derselbe löst sich wenig in kochendem Alkohol, leicht in Benzol; ferner löst er sich in Eisessig, in starker Schwefelsäure, alkoholischer Kali- oder Natronlauge. Salzsäure färbt die verdünnte rothe alkoholisch-alkalische Lösung der Verbindung schön blau.

J. V. Janovsky (1) hat die in Wasser schwer lösliche *p-, α-* oder *A-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_6H_4(NO_2)-N=N-C_6H_4SO_3H$, jetzt (2) in größerer Menge erhalten und näher untersucht. Dieselbe entsteht in überwiegender Menge, wenn auf 1 Thl. *Azobenzol-p-monosulfosäure* nicht viel mehr als 6 Thle. Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,40 kommen.

(1) Monatsh. Chem. 4, 276; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 714. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 598.

Am besten trägt man 100 g Azobenzol-p-sulfosäure in 500 bis 550 g dieser Salpetersäure ein, erwärmt bis zur völligen Lösung auf 115° und läſst sodann erkalten, ohne vorher zu verdünnen. Die auf 8 bis 10° abgekühlte Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei aus dünnen langen glänzenden Nadeln, die nach dem Absaugen umkrystallisirt werden. Die heiſs gesättigte, etwa 30 procentige Lösung der Säure gelatinirt beim Erkalten. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 3,1 Thle. Säure. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 3 Mol. Krystallwasser; wenn durch freiwilliges Verdunsten erhalten, bildet sie breite, goldorange gefärbte, mit schiefen Endflächen versehene, lebhaft polarisirende Nadeln. Beim Erhitzen detonirt die Verbindung. Die Salze der Säure sind sehr charakteristisch und selbst die Alkalisalze lassen sich durch Fällung verdünnter Lösungen der Säure erhalten. Das *Kaliumsalz* bildet orangerothe rhombische Tafeln, von denen 100 Thle. Wasser bei 17° 0,161, bei 82° 1,760 Thle. lösen. Das *Natriumsalz* (+ $2 H_2O$) stellt monokline Tafeln oder Prismen von blaſsgelber Farbe vor. Das *Baryumsalz* krystallisirt in wasserfreien hellrothgelben Schüppchen, ist in Wasser sehr schwer löslich. Das *Silber-* und *Bleisalz* sind mikrokrystallinisch, verpuffen stark beim Erhitzen und sind wasserfrei. — Durch Versetzen der Nitrosäure (1 Mol.) in Lösung mit Zinnchlorür (3 Mol.) und wenig Salzsäure, zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren des so erhaltenen schmutziggelben Niederschlages aus viel kochendem Wasser, worin er sich schwer löst, wurde die *α-Monoamidoazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3H$, in blaſsgelben verfilzten mikroskopischen Nadeln gewonnen, welche äuſserst schwierig Wasser abgeben und immer parallel $\infty P \infty$ verwachsen sind. 100 Thle. Wasser lösen davon bei 97° 0,390, bei 15° 0,104 Thle. Die sehr beständige Säure giebt gut charakterisirte Salze. Das *Kaliumsalz* (wasserfrei) wird in goldglänzenden, schön ausgebildeten, in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht löslichen Krystallen erhalten. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Das *Natriumsalz* wird in langen, biegsamen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Nadeln gewonnen.

Das *Baryumsalz* (+ $4 H_2O$) bildet goldglänzende, erkaltet bronzefarbige, sehr charakteristische rhombische Krystalle mit den Formen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$, von denen 100 Thle. Wasser bei 15° 0,104 Thle. lösen. Das *Silbersalz* stellt lange, in der Flüssigkeit sich sehr leicht reducirende Nadeln dar. — Wird die α-(p-)Nitroazobenzol-p-sulfosäure mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht zunächst die so eben beschriebene Amidosäure, welche sich bei weiterer Reaction in der Wärme wieder löst. Die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, sodann eingedampfte Flüssigkeit liefert ein Gemisch von Sulfanilsäure und salzs. p-Phenylendiamin. Hieraus ergiebt sich für die Nitro- und die Amidosäure die Structur $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$ resp. $C_6H_4(NH_2)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$. Obgleich das *Anilingelb* oder *Echtgelb* (amidoazobenzol-p-sulfos. Natrium) bei der Reduction ebenfalls Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin liefert, so kann die darin enthaltene Säure mit der obigen aus der Nitroazobenzol-p-sulfosäure durch Reduction gewonnenen nicht identisch sein, da die Eigenschaften beider Säuren ganz verschieden sind. Beispielsweise ist die letztgenannte sehr schwer öslich, giebt mit Säuren keine purpurrothe Färbung und bildet ein schwerlösliches Natrium- und Kaliumsalz.

o-Azoäthylbenzol, $(C_6H_4{-}C_2H_5)_2N_2$, krystallisirt tetragonal nach F. Grünling (1), a : c = 1 : 0,3455. Es wurden die Formen a = (100) $\infty P \infty$, m = (110) ∞P und o = (111) P an den langen dunkelrothen, nadelförmigen Krystallen mit glänzenden Prismen- und matten Pyramidenflächen beobachtet. Folgende Winkel ergaben sich : (100) : (110) = 44°59', (100) : (010) = 89°59', (100) : (111) 71°55' und (110) : (111) = 64°15'. Die Krystalle enthalten sehr viele Flüssigkeitseinschlüsse und zeigen eine monosymmetrische Verzerrung der o-Flächen.

E. Nölting und Wild (2) erhielten durch Einwirkung von *Aethylphenylnitrosoamin* auf salzs. Anilin in Gegenwart von

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 583. — (2) Monit. scientif. [3] 12, 162 (Ausz.).

freiem überschüssigem Anilin glatt das *Aethylamidoazobenzol*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4NH(C_2H_5)$, welches wahrscheinlich durch molekulare Umlagerung aus seinem zunächst entstandenen Isomeren, dem Aethyldiazobenzol, $C_6H_5N{=}N{-}N(C_6H_5, C_2H_5)$ gebildet wurde.

E. Nölting und O. N. Witt (1) haben das *Amidoazo-p-toluol* und Derivate desselben dargestellt. Um dasselbe zu erhalten, erhitzt man *Diazoamido-p-toluol* (1 Thl.), in bei etwa 50° geschmolzenem p-Toluidin (3 Thln.) gelöst, mit salzs. p-Toluidin (1 bis $1^1/_2$ Thln.) einige Stunden lang (8 bis 10 Stunden für 500 g Diazoamidotoluol) auf 50 bis 60°, bis eine Probe mit starker Salzsäure beim Erhitzen keinen Stickstoff mehr entwickelt. Sodann destillirt man unter Zusatz von Natron das Toluidin ab, löst das rohe Amidoazo-p-toluol in Alkohol, fällt mit concentrirter Salzsäure aus, zersetzt das in kleinen weifsen Krystallen ausfallende *Chlorhydrat* mit Ammoniak oder Natron und krystallisirt die Base aus Alkohol oder Essigäther um. Aus letzterem Lösungsmittel wird sie in schönen rothen, bei 118,5° schmelzenden Nadeln erhalten, aus Alkohol in gelben Blättchen vom gleichen Schmelzpunkte. Sie löst sich in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol u. s. w. leicht. Das mit Hülfe von Essigsäureanhydrid dargestellte *Monoacetylamidoazo-p-toluol*, $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)N_3$, krystallisirt in prachtvollen, orangegelben, bei 157° schmelzenden Nadeln. Durch Reduction wird das Amidoazo-p-toluol in p-Toluidin und *o-Toluylendiamin* $C_6H_3CH_{3[1]}(NH_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$ gespalten. Rauchende Schwefelsäure führt das Amidoazo-p-toluol in ein Disulfoderivat $C_{14}H_{13}(HSO_3)_2N_3$ über, das in saurem Wasser wenig löslich ist, in violetten Nadeln krystallisirt und in reinem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die *Salze* sind löslich. Das bei 130° getrocknete *Baryumsalz* hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}(SO_3)_2BaN_3$. Diese *Amidoazo-p-toluoldisulfosäure* färbt Wolle und Seide orangegelb. Ihr mit β-Naphtol oder dessen Sulfoderivaten combinirtes Diazoderivat bildet ponceauroth färbende, in Wasser lösliche Substanzen.

(1) Monit. scientif. [3] 12, 38.

Auch die Combinationsproducte des Diazoderivates des Amidoazo-p-toluols mit den Sulfosäuren des β-Naphtols sind so beschaffen.

O. N. Witt und E. G. P. Thomas (1) theilen Untersuchungen über die Indulingruppe mit. Die *Induline* entstehen unter Ammoniakabspaltung bei der Einwirkung von *Amidoazoverbindungen* auf die Chlorhydrate aromatischer *Amine*, aber keineswegs so glatt, wie diefs Hofmann und Geyger (2) durch die Gleichung $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_7N = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3$ ausgedrückt haben. Es entstehen dabei stets mehrere Farbstoffe gleichzeitig, deren Natur und Menge abhängt von der Temperatur bei der Reaction und dem Verlauf der letzteren. Dieselben beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften mehrerer hierhergehöriger Körper. Um das erforderliche *Amidoazobenzol* aus *Diazoamidobenzol* zu erhalten, wendet man am besten statt des Alkohols Anilin an. Wenn Diazoamidobenzol (2 Thle.) mit salzs. Anilin (1 Thl.) und Anilin (4 Thln.) bei gelinder Hitze 24 Stunden steht, so wird es völlig in Amidoazobenzol verwandelt. Diese Base krystallisirt aus heifsem Benzol in schönen gelben Krystallen, die Krystallbenzol enthalten, welches sie beim Trocknen abgeben. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das Amidoazobenzol schöne orangefarbene Prismen mit blauem Reflex und dem Schmelzpunkt 125 bis 126°. — Zur Darstellung der Induline braucht man das Amidoazobenzol nicht zu reinigen, sondern man kann das direct erhaltene Gemisch desselben mit dem freien und salzs. Anilin höher erhitzen, wobei je nach der Art der Mischung und der Temperatur die Producte verschieden sind. Erhitzt man 24 Stunden auf dem Wasserbade unter Vermeidung der Farbbildung, so bildet sich in reichlicher Menge ein krystallisirter Körper, der kein Indulin ist, aber bei der Bildung der Induline eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Beim Ausziehen der Masse mit Alkohol bleibt der Körper ungelöst, er

(1) Chem. Soc. J. **43**, 112; Ber. 1883, 1102 (Ausz.). — (2) JB. f. 1872, 678 (Azodiphenylblau aus Azodiphenyldiamin und Anilin).

wird aus Anilin umkrystallisirt. Die so erhaltenen schönen granatfarbigen Blättchen schmelzen bei 236 bis 237° und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erhitzen auf 300° plötzlich in himmelblau übergeht. Dieser Körper ist identisch mit der Verbindung $C_{36}H_{29}N_5$, welche Witt (1) neben Wasser, Diazoamidobenzol, Amidoazobenzol und Diphenylamin bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenylnitrosoamin erhielt. Kimich's (2) *Azophenin* ist nach Witt und Thomas kein einheitliches Product, denn der genau nach Vorschrift dargestellte Körper erwies sich nach sorgfältiger Reinigung als identisch mit obiger Verbindung $C_{36}H_{29}N_5$, für welche Witt und Thomas den Namen Azophenin adoptiren. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert die Verbindung unter anderen Basen Anilin und p-Phenylendiamin. Beim Erhitzen mit p-Phenylendiaminchlorhydrat und Anilin giebt sie eine violette, mit m-Phenylendiamin unter gleichen Umständen eine blaue Schmelze. — Erhitzt man obiges Gemisch von Anilin, salzs. Anilin und Amidoazobenzol, nachdem durch Behandeln auf dem Wasserbade das Azophenin entstanden ist, weiter und zwar auf 125 bis 130°, so verschwindet dieser Körper wieder und es entsteht eine blaue Schmelze. Nach 12 Stunden ist die Indulinbildung vollständig, läßt man nun sehr langsam erkalten, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen werden kann. Im Filtrate ist das Chlorhydrat des *Indulins* B enthalten, dessen Base sich in Alkohol löst und dessen Sulfoderivat in Wasser unlöslich ist, aber Salze bildet, die in ganz neutralem Wasser sich lösen. Die röthlichblaue Lösung wird auf Alkalizusatz roth und giebt nach dem Ansäuern den Farbstoff an Seide, nicht an Baumwolle ab. Jener krystallinische Niederschlag wird mit siedendem Wasser gewaschen, sodann aus alkoholischer Salzsäure oder aus einer Mischung von freiem und salzs. Anilin umkrystallisirt. Die so erhaltenen glänzenden braunen Blättchen sind unlöslich in kaltem, löslich in heißem

(1) JB. f. 1877, 488. — (2) JB. f. 1875, 421.

Alkohol, sehr leicht löslich in Anilin. Der Körper erhält den Namen *Indulin 3 B*, seine Formel ist $C_{30}H_{23}N_5 . HCl$. Die freie Base scheint aus Alkohol mit Krystallalkohol zu krystallisiren, und zwar mit 1 Mol. auf 4 Mol. Base. Dieses Indulin färbt himmelblau, durch starke Schwefelsäure wird es in ein Sulfoderivat verwandelt von ähnlichen Eigenschaften wie die des Indulins B, das aber viel blauer färbt. — Wenn man in dem Gemisch von Diazoamidobenzol, Anilin und salzs. Anilin die Menge des letzteren vermehrt und die Temperatur auf 165 bis 170° hält, so entsteht nur wenig Indulin 3 B, dafür aber das *Indulin 6 B*, zu dessen Darstellung man am vortheilhaftesten 100 Thle. Amidoazobenzol mit 130 Thln. salzs. und 300 Thln. freiem Anilin 4 oder 5 Stunden auf 110° erwärmt, sodann noch 65 Thle. salzs. Anilin zusetzt und das Ganze 24 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt. Beim Erkalten der Schmelze krystallisirt das Indulin 6 B in glänzenden grünen Krystallen aus; es wird wie Indulin 3 B gereinigt. Das salzs. Salz verliert in Berührung mit Wasser oder Alkohol Salzsäure. Seine Formel ist $C_{36}H_{27}N_5 . HCl$. Die freie Base krystallisirt aus Anilin in grünen, schön metallglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren, deren Salze als werthvoller blauer Farbstoff in den Handel kommen.

Samonoff (1) gelangte auf nachfolgende Weise zum *Azoxylol*. Schwefels. Xylidin (Siedepunkt der Base 198 bis 210°) wurde mit Kaliumhydrat und Ferrocyankalium versetzt, der entstehende rothorange gefärbte Niederschlag so schnell wie möglich abfiltrirt, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und in dieser Lösung mit Chlor behandelt, um beigemengte harzige Producte zu zerstören. Aus dem Alkohol krystallisiren nach einiger Zeit gelbbraune Krystalle, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisren bei 128° liegt. Es ist dieser Körper identisch mit dem von Werigo (2) erhaltenen Azoxylol. Dasselbe Azoxylol entsteht bei der Reduction des *Mononitro-p-xylols* mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung.

(1) Bull. soc. chim. [2] **29**, 597 (Corresp.). — (2) JB. f. 1865, 557.

Der entstandene, an der Luft roth gewordene Niederschlag schmilzt nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol bei 128°.

N. Moltschanowsky (1) erhielt bei genauer Innehaltung des von H. Klinger (2) angegebenen Verfahrens nur 32 Proc. der theoretischen Ausbeute an *Azooxybenzol* und zwar diefs noch in unreinem Zustande. Das verwendete Nitrobenzol ergab mit Natriumamalgam reducirt (3) 87 Proc. eines viel reineren Azoxybenzols.

R. Meyer und H. Kreis (4) theilen Beobachtungen über *Oxyazokörper* mit. Es gelang Ihnen nicht, ebensowenig wie Wallach (5), Typke's (6) *β-Benzolazoresorcin (Dioxyazobenzol)*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$, zu erhalten. — Das *Ammoniumsalz* des *Benzolazoresorcins* fällt aus der Lösung des Farbstoffes in heifsem, wässerigem Ammoniak beim Erkalten in fast schwarzen, grünlich schillernden Schuppen oder Blättern aus. Das Salz verliert an der Luft allmählich Ammoniak und geht in die rothe freie Säure über. Auch beim Erhitzen für sich oder mit Wasser giebt es Ammoniak ab. Salzsäure scheidet aus dem Salze die Säure als schön rothes, bei 165° schmelzendes Pulver ab. Beim Erhitzen des Benzolazoresorcins mit Wasser, Zinn und Salzsäure geht dasselbe innerhalb zweier Stunden ganz in Lösung. Aus der farblosen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorzinndoppelsalz des Anilins in schönen breiten Nadeln oder Blättern aus. Aus der eingedampften Mutterlauge wird zunächst eine weitere Portion dieses Salzes, sodann ein zinnfreier Körper in schwach braungefärbten Krystallen erhalten, der sich als das *salzs. Amidoresorcin* von Weselsky (7) erwies. — Die früher geltende Ansicht, dafs substituirte Phenole, welche die Substituenten in p-Stellung zum Hydroxyl enthalten, sich nicht mit Diazoverbindungen combiniren können, erwies sich als nicht immer (8) zutreffend. Den Beweis dafür lieferten

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 597 (Corresp.). — (2) JB. f. 1882, 599. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 600. — (4) Ber. 1883, 1329. — (5) JB. f. 1882, 1483 f. — (6) JB. f. 1877, 491. — (7) JB. f. 1872, 643. — (8) Vgl. auch Griefs, JB. f. 1882, 593.

Versuche mit *p-Diazobenzolmonosulfosäure* und *o-* und *p-Mononitrophenol.* Als in eine Lösung der Nitrophenole (10 g) in verdünnter Kalilauge (200 ccm) unter guter Kühlung allmählich p-Diazobenzolmonosulfosäure (13,5 g) eingetragen wurde, färbte sich in beiden Fällen die Flüssigkeit stark rothbraun. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wurde mit Essigsäure angesäuert. War o-Nitrophenol angewandt worden, so schied sich nunmehr, unter Erstarren des Ganzen zu einem Krystallbrei, das *saure Kaliumsalz* des von Griefs (1) beschriebenen *p-Sulfobenzol-azo-o-nitrophenols* $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_3(NO_2)OH$ aus, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in dunkel gelbrothen, glänzenden Blättchen erhalten wurde. Wenn p-Nitrophenol angewandt worden war, so bewirkte die Essigsäure keine Fällung, dagegen schied sich dann auf Zusatz eines grofsen Ueberschusses von absolutem Alkohol ein starker gelbbrauner Niederschlag aus. Auch im Filtrate von der Essigsäurefällung bei Anwendung des o-Nitrophenols erzeugte Alkohol einen ganz ähnlichen Niederschlag. Die so erhaltenen Niederschläge sind Kaliumsalze von *Farbstoffen;* sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich. Metallsalze erzeugen in den wässerigen Lösungen, welche Wolle und Seide färben, keine Fällungen. In reinem Zustande konnten die Farbstoffe, welche nach ihrer Bildungsweise *Disazoverbindungen* (3) und zwar anscheinend Gemische verschiedener Salze solcher Verbindungen waren, nicht erhalten werden. — Analog den beiden Nitrophenolen verhält sich das *Resorcin* gegen p-Diazobenzolsulfosäure. Die essigs. Mutterlauge von dem dabei erhaltenen sauren *Kaliumsalze* des *p-Sulfobenzol-azo-resorcins,* $C_6H_4(SO_3K)N_2C_6H_3(OH)_2$ (2), gab mit Alkohol eine stark und schön gefärbte Fällung, welche ein Gemisch des sauren Kaliumsalzes der Disazoverbindung : $[C_6H_4(SO_3H)N{=}N]_2C_6H_2(OH)_2$ mit dem sauren Salze des einfachen Azofarbstoffes zu sein schien.

(1) JB. f. 1878, 485 (p-Azosulfoxylbenzol-o-nitrophenol). — (2) Vgl. Griefs, JB. f. 1878, 486 (p-Azosulfoxylbenzol-Resorcin). — (3) JB. f. 1882, 1484.

L. Margary (1) hat ein *Monobromderivat* des *β-Naphtolazobenzols* dargestellt. Das erforderliche β-Naphtolazobenzol wurde durch Reaction von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol in rothbraunen, nadelförmigen, in Essigsäure, Ligroïn, Alkohol und Benzol löslichen, bei 125 bis 126° schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Einwirkung von Brom, in der für die Bildung eines Monobromderivates berechneten Menge, in Eisessiglösung liefert das β-Naphtolazobenzol das gesuchte Product als braune krystallinische Masse, die nach zweimaligem Krystallisiren aus Alkohol rothorange gefärbte, büschelig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161° bildet. Da dasselbe bei der Reduction mit Zinnchlorür p-Monobromanilin und Amido-β-naphtol liefert, so war das bei 160 bis 161° schmelzende Bromderivat *β-Naphtolazo-p-brombenzol,* $C_{10}H_6(OH)N=NC_6H_4Br$. Das gleiche Product entsteht, wenn p-Bromanilin diazotirt und dann mit β-Naphtol combinirt wird.

C. Liebermann (2) geht bei der Besprechung der Constitution der durch Combination von Diazoverbindungen mit α- und *β-Naphtol* erhaltenen *Azoverbindungen* von einer Beobachtung S. Pfaff's aus und folgert aus derselben, daſs diese α- und β-Naphtolderivate nicht, wie man allgemein annimmt, bis auf den Unterschied in der Stellung des Naphtolhydroxyls dieselbe Constitution besitzen. Ein dünner Brei von α-Naphtol liefert nach Pfaff mit der äquivalenten Menge salzs. Anilin und salpetrigs. Natrium sofort Farbstoff, während β-Naphtol dieſs unter Einhaltung ganz gleicher Bedingungen fast nicht thut. Erst Zusatz von Alkali in reichlicher Menge veranlaſst in letzterem Falle die Farbbildung. Wie das Anilin verhalten sich auch andere aromatische Amine, wie *Cumidin* und *β-Naphtylamin.* Die beiden Naphtole sind nach Vorstehendem verschieden leicht azotirbar. Ferner constatirte Pfaff, daſs der aus α-Naphtol und Anilin erhaltene Farbstoff sich in kalter verdünnter Alkalilauge sehr leicht löst, während das entsprechende β-Naphtolderivat sich auch in stärkerer Alkalilösung in der Hitze

(1) Gazz. chim. ital. 18, 488. — (2) Ber. 1888, 2858.

nur in sehr geringer Menge löst. Beim Erkalten fällt das letztere unverändert wieder aus. Die Farbstoffe aus β-Naphtol krystallisiren; sie lösen sich schwerer und haben meistens niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden α-Derivate. — Bei der Darstellung des *Benzolazo-α-naphtols*, $C_6H_5N_2C_{10}H_6(OH)_{(\alpha)}$, konnte Liebermann das Auftreten zweier Isomeren (1) nicht beobachten. Die Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, stahlblaue, bei 193° unter heftiger Zersetzung schmelzende Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. *Benzolazo-β-naphtol* krystallisirt sehr schön, aus siedendem Alkohol bei raschem Erkalten in rothgoldigglänzenden langen Blättchen, bei langsamem Erkalten in dunkelcantharidenglänzenden, langen Nadeln. Es löst sich in starker Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe; Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff lösen es ebenfalls. Der Schmelzpunkt ist 134°. Wässerige Alkalilösung nimmt die Verbindung nicht auf, Natriumalkoholat dagegen in der Kälte sofort reichliche Mengen derselben, welche Wasser wieder vollkommen ausfällt und zwar nicht als Alkalisalz, sondern unverbunden. In starker Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) und in Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,49) ist die Verbindung schon in der Kälte etwas löslich, bedeutend leichter aber in der Hitze. Es scheidet sich aus der Lösung in cantharidengrünen Nadeln ein sehr leicht zersetzliches *salzs. Salz* der Verbindung aus, welches beim Liegen an der Luft unter Salzsäureverlust wieder in den ursprünglichen rothen Körper übergeht. Die entsprechende α-Naphtolverbindung löst sich nur sehr wenig in Säuren. Dieselbe absorbirt 13,2, die β-Verbindung 27,7 Proc. Salzsäuregas, während 1 Mol. Salzsäure 14,7 und 2 Mol. Salzsäure 29,4 Proc. verlangen würden. Da die β-Verbindung bei der Reduction mit Zinnchlorür neben Anilin *α-Amido-β-naphtol* liefert, so hat in ihr der Diazobenzolrest in der gewöhnlichen Weise der Azoverbindungen in den Naphtolkern eingegriffen und zwar in der Orthostellung zum Hydroxyl. Die Unlöslichkeit

(1) Vgl. Typke, JB. f. 1877, 492 (Phenylazo-α-oxynaphtyl).

der Azo-β-naphtolverbindungen in Alkalien erklärt Liebermann durch die Annahme einer gegenseitigen Einwirkung der Hydroxyl- und der Azogruppe auf einander, nach dem Schema $C_6H_5-N-NH-C_{10}H_6O$, welche auch die niedrigeren Schmelzpunkte der β-Verbindungen erklären würde.

Nach A. Pierson und K. Heumann (1) führt *Aethyldichloramin (Dichloräthylamin)* das *Hydroazobenzol* in *Azobenzol* über, nach der Gleichung : $2C_6H_5NH-HNC_6H_5 + C_2H_5NCl_2 = C_2H_5NH_2.HCl + HCl + 2C_6H_5N=NC_6H_5$. Das Aethylaminchlorhydrat, dessen Entstehung die Gleichung andeutet, war gleichfalls gebildet worden. — *Diphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N-NH_2$, liefert mit Aethyldichloramin neben einem tiefviolettrothen Farbstoffe einen noch zu untersuchenden, in langen weifsen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure farblos löst und stark chlorhaltig ist.

Um *Phenylhydrazin* zu erhalten, löst man nach V. Meyer und M. T. Lecco (2) zweckmäfsig 10 g Anilin in 200 g concentrirter Salzsäure, setzt die Lösung von 7,5 g salpetrigs. Natrium in etwa 50 ccm Wasser hinzu und reducirt das entstandene *Diazobenzolchlorid* durch eine Lösung von 45 g Zinnchlorür in 45 g concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit gesteht dann in kurzer Zeit zu einem weifsen Krystallbrei von *salzs. Phenylhydrazin*, aus welchem durch Behandeln mit Alkalilauge und Aether das freie Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

L. Knorr (3) hat eine weitere Condensation des aus *Phenylhydrazin* und *Acetessigäther* bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt entstehenden öligen Productes von der Formel $C_6H_5N_2H=C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$ durch längeres Erwärmen desselben auf dem Wasserbade erreicht. Es entsteht dabei unter Alkoholaustritt eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$, die bei 127° schmilzt und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillirt. Dieselbe ist zu gleicher Zeit Base und Säure, jedoch eine stärkere Säure als Carbostyril, denn es löst sich in Ammoniak- und kohlens. Alkalilösung. Man gewinnt den Körper

(1) Ber. 1883, 1049. — (2) Ber. 1883, 2976. — (3) Ber. 1883, 2597.

in der folgenden Weise. Man fügt 125 g Acetessigäther 100 g Phenylhydrazin zu, hebt das entstandene Wasser ab, erhitzt das ölige Product etwa 2 Stunden im Wasserbade, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiefsen mit Aether völlig erstarrt und trägt die noch warme flüssige Masse in wenig Aether ein. Die dabei ausgeschiedenen weifsen Krystalle zeigen nach dem Waschen mit Aether und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O$; sie lösen sich fast nicht in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn, leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Aus heifsem Wasser werden derbe Prismen, aus ganz verdünnter Lösung strauchartig verzweigte Gebilde, aus alkoholischer Lösung bei langsamem Verdunsten sehr schöne diamantglänzende Krystalle erhalten. Aus seinen Lösungen in Säuren und Basen wird der Körper beim Neutralisiren als krystallisirendes Oel abgeschieden. Wird die alkalische Lösung bis zur beginnenden Trübung vorsichtig mit Säure versetzt, so giebt die Flüssigkeit mit den Salzlösungen der meisten Schwermetalle schöne krystallinische Niederschläge. Das *Kobaltsalz* ist schön ultramarinblau, das *Uransalz* orangegelb; beide sind sehr charakteristisch. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin geht der Körper in ein Anhydrid von der Formel $C_{20}H_{18}N_4O$ und ganz ähnlichen Eigenschaften über. Dieselbe Verbindung resultirt, wenn 50 g Acetessigäther mit 60 bis 70 g Phenylhydrazin gemischt, das entstandene Wasser abgehoben, das ölige Product bis zum Festwerden im Oelbade gekocht und die erhaltene Masse mit Alkohol ausgekocht wird. Sie bräunt sich bei 250 bis 260°, schmilzt nicht unzersetzt und ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Sie verhält sich dem Carbostyril in mancher Richtung sehr ähnlich. Säuren und Basen lösen sie, beim Neutralisiren fällt sie wieder aus. Essigsäure und Ammoniak nehmen sie nicht auf. Aus alkalischer Lösung fällt der Körper schon durch Einleiten von Kohlensäure aus, bei längerer Dauer vollständig.

Nach E. Fischer und H. Kuzel (1) entsteht aus hy-

(1) Ann. Chem. 221, 275.

drazinzimmtsulfos. Natrium, C_6H_4=[-CH=CH-COOH, -NH-NH-SO_3Na], unter der Einwirkung von Salzsäure in der Kälte fast ausschliefslich *salzs. o-Hydrazinzimmtsäure*, in der Wärme neben diesem Salze das Anhydrid der o-Hydrazinzimmtsäure in wechselnden Mengen. Um das Hydrochlorat der Säure zu erhalten, löst man jenes Natriumsalz in 7 bis 8 Thln. Wasser, leitet in die stark abgekühlte Flüssigkeit Salzsäuregas ein, bis die gelbe Farbe derselben verschwunden ist, kocht den im Vacuum getrockneten Niederschlag mit Alkohol aus und versetzt die Lösung mit Aether. Es wird so die salzs. Hydrazinzimmtsäure, C_6H_4=[-CH=CH-COOH, -NH-NH_2.HCl], als schwach gelbliches, in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Aether nicht lösliches Pulver erhalten. Es löst sich in Alkalien und reducirt in solcher Lösung Kupferlösung schon in der Kälte. Bei 146° schmilzt der Körper unter starkem Aufschäumen und geht dabei in das weiter unten zu besprechende *Indazol* über. Leichter als auf diesem Wege gelingt die Gewinnung der Hydrazinzimmtsäure auf folgende Weise. Man leitet über sehr fein zerriebenes hydrazinzimmtsulfos. Natrium feuchtes Salzsäuregas, bis die anfangs dunkelorange gewordene Masse eine hellbraune Farbe angenommen hat, welcher Punkt bei gutem Umrühren für 10 g Substanz in $^1/_2$ Stunde erreicht ist, vertreibt sodann die überschüssige Salzsäure durch einen Luftstrom, löst die Masse in 6 bis 8 Thln. Wasser, fügt zu der warmen Flüssigkeit essigs. Natrium, filtrirt die geringe Menge braunen Harzes ab, setzt weiter essigs. Natrium zu, bis dessen Gesammtmenge der des angewandten sulfos. Salzes gleichkommt und dampft auf das halbe Volum ein. Die Hydrazinzimmtsäure scheidet sich dabei in schwach gelben Krystallen aus, die schwer umzukrystallisiren sind. In heifsem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, beim Eindampfen zersetzt sie sich. Sie ist fast unlöslich in kochendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Ihre Lösung in heifser Essigsäure bleicht Lackmus und Indigosolution, reducirt alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung. Bei 171° schmilzt die Säure unter Zersetzung und liefert dabei neben

Essigsäure *Indazol*. Die directe Ueberführung der Säure in ihr Anhydrid schlug fehl. Das Rohindazol stellt einen unzersetzt destillirbaren Körper dar, der aus heifsem Wasser in farblosen, feinen, bei 146,5^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt und schon auf dem Wasserbade sehr rasch sublimirt. Das Indazol löst sich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser und Alkalien schwer. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure fällt es Alkali wieder aus. Beim Erhitzen zeigt es süfslichen, resorcinähnlichen Geruch. Dafs es eine Imidbase ist, zeigt sein Verhalten gegen salpetrige Säure. Aus seiner schwach salzs. Lösung fällt nämlich salpetrigs. Natrium in der Källte sofort feine gelbe Nadeln, die mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction geben. Gegen Oxydationsmittel ist das Indazol viel beständiger als die gewöhnlichen Hydrazine, Fehling'sche Lösung verändert es selbst beim Kochen nicht. Das Indazol hat die Zusammensetzung $C_7H_6N_2$; seine Constitution drücken Fischer und Kuzel durch die Formeln C_6H_4= [-CH=N-NH-] oder C_6H_4=[-CH-NH-N-] aus. — Durch Reduction der o-Hydrazinzimmtsäure in alkalischer wässeriger Lösung mit Natriumamalgam entsteht eine Säure, wahrscheinlich *o-Hydrazinhydrozimmtsäure*, welche beim vorsichtigen Neutralisiren mit Salzsäure als harziger farbloser, in starker Kälte krystallinisch erstarrender Körper ausfällt. Wird *hydrazinzimmtsulfos. Natrium* mit Natriumamalgam in der Kälte bis zum Verschwinden der gelben Farbe der Lösung behandelt, so fällt Kochsalz *hydrazinhydrozimmtsulfos. Natrium* aus der mit Essigsäure stark angesäuerten und abgekühlten Flüssigkeit. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, es reducirt alkalische Kupferlösung schon in der Kälte stark. Bei der Behandlung in der Wärme mit Salzsäure liefert es nicht Hydrazinhydrozimmtsäure, sondern deren „inneres" *Anhydrid* $C_9H_{10}N_2O$, vom Schmelzpunkt 143^0, welches den Namen *Amidohydrocarbostyril* erhält. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem, leicht in verdünnten Säuren, fast nicht in concentrirtem Alkali. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure fällt in der Kälte das salzs. Salz,

$C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$, in feinen farblosen Prismen aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In saurer Lösung liefert das Amidohydrocarbostyril mit salpetrigs. Natrium unter Gasentwicklung einen dicken krystallinischen Niederschlag von Hydrocarbostyril. Daraus folgt, dafs das Hydrazinhydrozimmtsäureanhydrid die Constitution C_6H_4=[-CH_2-CH_2-CO-N(NH_2)-] besitzt, demnach ein wahres Amidoderivat des Hydrocarbostyrils, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-CO-NH-] ist. — Durch 12stündiges Erhitzen gleicher Theile Amidohydrocarbostyril und Jodäthyl mit 2 Thln. Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100°, Verdampfen der mit schwefliger Säure versetzten Lösung, Aufnehmen des hinterbleibenden Oeles in warmer verdünnter Salzsäure, Fällung des Filtrates mit concentrirtem Alkali, Lösen des bei starker Abkühlung erstarrenden Oeles in Ligroïn von hohem Siedepunkt und starkes Abkühlen der nach Auskrystallisiren des noch vorhandenen unveränderten Amidohydrocarbostyrils verbleibenden Mutterlauge in einer Kältemischung wird *Aethylamidohydrocarbostyril*, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-CO-N(NC_2H_5H)-], in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 74° erhalten, die aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden können. Der Körper ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Mineralsäuren bildet er in Wasser leicht lösliche Salze; mit salpetrigs. Natrium liefert er in schwach saurer Lösung ein öliges Nitrosoamin.

H. Reisenegger (1) hat *Hydrazinverbindungen* des *Phenols* und *Anisols* dargestellt. — *o-Diazophenolmonosulfos. Kalium* (2), $C_6H_4(OH)N_2SO_3K$, wurde aus reinem, aus salzs. Amidophenol mit schwefligs. oder essigs. Natrium gefälltem und aus Wasser umkrystallisirtem Amidophenol (5 g), welches in Wasser (15 g) und Salzsäure (8 g vom spec. Gewicht 1,9? *(B.)* (3) gelöst war, unter guter Kühlung mit Eiswasser durch vorsichtigen Zusatz der genau berechneten Menge salpetrigs. Natriums, sowie langsames Eintragen der erhaltenen Lösung in durch Eis gekühlte Kaliumsulfitlösung in gelben Blättchen gewonnen,

(1) Ann. Chem. 221, 314. — (2) Vgl. Schmitt und Glutz in der JB. f. 1869, 672 citirten Abhandlung. — (3) Wohl 1,09 *(JB.)*

die aus wenig Wasser umkrystallisirt werden konnten. — Durch Reduction desselben in wässeriger Lösung mit etwas Essigsäure und Zinkstaub, Ausfällen des Zinks aus der farblos gewordenen Lösung mit Schwefelwasserstoff, Filtration in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre und Eindampfen im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation liefs sich *o-hydrazinphenolmonosulfos. Kalium*, $C_6H_4(OH)N_2H_2SO_3K$, in weifsen Krystallen erhalten, die in möglichst wenig Alkohol und Wasser gelöst und durch vorsichtigen Aetherzusatz wieder ausgefällt wurden. Die so gewonnenen weifsen Blättchen des Salzes oxydiren sich sehr rasch, besonders im feuchten Zustande, zu einem stark roth gefärbten Körper. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und ist in der so erhaltenen Lösung noch viel unbeständiger als in trockenem Zustande. Die Lösung reducirt alkalische Kupferlösung stark. In der Kälte löst sich das Salz in Salzsäure mit rother Farbe; kohlens. oder essigs. Kalium fällt daraus ein harziges, schmutzig gefärbtes, Fehling'sche Lösung in ätherischem Auszuge nicht mehr reducirendes Product. Das Hydrazin in Form eines Salzes, seiner Benzoyl- oder Acetylverbindung zu isoliren gelang nicht. — *p-Diazophenolmonosulfos. Kalium* erhielt Reisenegger nicht wasserhaltig, wie Schmitt und Glutz (1), sondern beim Umkrystallisiren aus Wasser in wasserfreien gelben Blättchen. Dasselbe geht bei der Reduction mit Zink und Essigsäure leicht in das *p-hydrazinphenolmonosulfos. Kalium*, $C_6H_4(OH)N_2H_2SO_3K$, über, wobei die gelbe Flüssigkeit farblos wird und nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, der aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Derart resultiren weifse Schuppen, die viel beständiger sind als das o-Derivat. Das Salz reducirt schon in der Kälte Fehling'sche Lösung. Durch concentrirte Salzsäure wird es ebenso wie die o-Verbindung zersetzt, das dabei erhaltene Harz wirkt ebenfalls nicht mehr auf Fehling'sche Lösung ein. Die Hydrazinderivate des Phenols sind weniger beständig als die des Anisols. — *o-Hydrazinanisol* wurde aus *o-Anisidin* in der-

(1) Vgl. die JB. f. 1869, 672 citirte Abhandlung.

selben Weise dargestellt, wie das Phenylhydrazin gewonnen wird. 20 g Anisidin werden in 35 g 38 procentiger Salzsäure und 300 g Wasser gelöst, die meistens trübe Flüssigkeit filtrirt und unter guter Kühlung langsam mit salpetrigs. Natrium in berechneter Menge versetzt. Sodann giefst man das Ganze in eine mit Eis gekühlte Lösung von 50 g Natriumsulfit in 100 g Wasser, wodurch nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einem festen Brei von gelben Blättchen erstarrt, welcher nach dem Abpressen aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Das so erhaltene *o-diazoanisolmonosulfos. Natrium*, $C_6H_4(OCH_3)N_2SO_3Na . H_2O$, wird mit Zink und wenig Essigsäure in warmer wässeriger Lösung reducirt, der beim Erkalten der fast farblos gewordenen Lösung entstehende Krystallbrei aus wenig Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Das so in Blättchen gewonnene *o-hydrazinanisolmonosulfos. Natrium*, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2SO_3Na . H_2O$, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und löst sich in Salzsäure ohne Abscheidung des Chlorhydrats. Wird das Sulfosalz in wässeriger Lösung mit rauchender Salzsäure erwärmt, sodann nach dem Erkalten concentrirte Natronlauge zugesetzt, das ausgeschiedene braune Oel mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand nach dem Trocknen destillirt, so geht die Hauptmenge davon bei 240° über. Dieser Theil wird in wenig Alkohol gelöst, vorsichtig rauchende Salzsäure zugesetzt, das so erhaltene Salz aus Alkohol umkrystallisirt, mit concentrirter Aetzkalilauge zerlegt, die abgeschiedene ölige Base in Aether gelöst, dessen Verdunstungsrückstand getrocknet und aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Das *o-Hydrazinanisol*, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_3$, wird so in langen weifsen Nadeln erhalten, die sich sehr rasch bräunen und an der Luft langsam völlig zersetzen. Der Körper schmilzt bei 43°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Derselbe giebt alle charakteristischen Hydrazinreactionen. Eine gut gekühlte Lösung von salzs. Hydrazinanisol trübt sich auf allmählichen Zusatz von salpetrigs. Natrium unter Abscheidung eines bräunlichen, eigenthümlich riechenden Oeles. Dasselbe wurde mit Aether ausgezogen, dessen Verdunstungsrückstand

zur Entfernung von Basen und Phenolen mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge gewaschen, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat nochmals mit Aether extrahirt. Durch Verdunstenlassen des Aethers resultirte ein stark nach Diazobenzolimid riechendes Oel, welches mit Zinn und Salzsäure Ammoniak entwickelte. Reisenegger vermuthet, dafs es *Diazoanisolimid* $C_6H_4(OCH_3)N_3$ sei. *Salzs. o-Hydrazinanisol*, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_3 . HCl$, bildet feine, an der Luft sich sehr rasch bräunende Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das aus der concentrirten alkoholischen Lösung des Hydrazins mit wenig concentrirter Schwefelsäure abgeschiedene *schwefels. o-Hydrazinanisol* krystallisirt aus Alkohol in weifsen, beständigen Nadeln. Das *oxals. Salz*, $(C_6H_4OCH_3N_2H_3)_2 . C_2H_2O_4$, wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten gefällt; es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weifse, glänzende, in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Blättchen, die sich bei 160 bis 165° zersetzen. Das *pikrins. Salz*, $(C_6H_4OCH_3N_2H_3)$ $C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird aus alkoholischer Lösung in schönen gelben, bei raschem Erhitzen verpuffenden Blättchen gewonnen. *Monoacetyl-o-hydrazinanisol*, $C_6H_4(OCH_3)N_2H_2(COCH_3)$, entsteht bei Einwirkung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid auf 2 Mol. Hydrazinanisol. Man krystallisirt den langsam erstarrenden dicken Syrup aus Alkohol um, wodurch weifse, beständige, bei 125° schmelzende, Fehling'sche Lösung und gelbes Quecksilberoxyd leicht reducirende Nadeln gewonnen werden. Mit *Isocyansäure-Äethyläther* vereinigt sich das o-Hydrazinanisol in sehr energischer Weise zu dem *Harnstoff* $CH_3OC_6H_4N_2H_2$ $(CONHC_2H_5)$, der sich beim Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen der Ingredientien krystallinisch abscheidet. Aus Wasser krystallisirt er in feinen, weifsen, beständigen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Der Körper reducirt in wässeriger Lösung beim Erwärmen Fehling'sche Lösung und gelbes Quecksilberoxyd.

Derselbe (1) berichtete über einige Verbindungen der

(1) Ber. 1883, 661.

Hydrazine mit *Ketonen.* *Phenylhydrazin* verbindet sich mit den verschiedenen Ketonen meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältniſs gleicher Moleküle und unter Abspaltung von Wasser. Wasser und Alkalien greifen die Producte nicht an, Säuren führen sie leicht in die ursprünglichen Verbindungen über. Auch die secundären Hydrazine verbinden sich mit Ketonen. Die Namen der Condensationsproducte bildet Reisenegger, indem Er den Namen des Ketons vor den des Hydrazins setzt. *Acetonphenylhydrazin,* $C_6H_5N_2HC(CH_3)_2$, entsteht aus Phenylhydrazin und überschüssigem *Aceton* schon in der Kälte als ein, Fehling'sche Lösung nicht reducirendes Oel. Dasselbe wird durch Verjagen des überschüssigen Acetons auf dem Wasserbade, Schütteln mit Wasser, Extrahiren mit Aether, Destilliren von dessen Verdunstungsrückstand (nach dem Trocknen) im Vacuum und Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure, um geringe Mengen gelösten Ammoniaks zu entfernen, in reinem Zustande gewonnen. Das Oel siedet unter einem Druck von 91 mm bei 165°. In kalter, verdünnter, schwefels. Lösung liefert das Acetonphenylhydrazin mit salpetrigs. Natrium *Diazobenzolimid*, $C_6H_5N_3$. — *Acetophenonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2HC(CH_3)C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von *Acetophenon* mit einem geringen Ueberschusse von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Das rasch trübe gewordene Gemisch erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei, der mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Hierbei oder auch bei 24stündigem directem Stehenlassen von Acetophenon mit Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung werden feine weiſse, bei 105° schmelzende, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, beim längeren Stehen an der Luft in eine dunkelbraune Flüssigkeit übergehende Nadeln erhalten, die von Fehling'scher Lösung leicht und vollständig in die Componenten gespalten werden. — *Acetophenondimethylhydrazin*, $(CH_3)_2N_2C(CH_3)C_6H_5$, entsteht durch mehrstündiges Erwärmen von Acetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge *Dimethylhydrazin* im geschlossenen Rohre auf 100°. Das

neben Wasser entstandene Oel reducirt nach Verdampfen des überschüssigen Hydrazins Fehling'sche Lösung nicht mehr. Im trockenen Zustande siedet es unter 190 mm Druck bei 165°. Beim Erwärmen seiner Lösung in Säure wird es in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten. — Werden *Oenanthol* (1 Thl.) und Phenylhydrazin ($1^1/_2$ Thle.) auf dem Wasserbade zusammen erwärmt, so scheidet sich viel Wasser aus und auf Zusatz verdünnter Essigsäure hinterbleibt ein gelbliches Oel. Nach dem Abscheiden mit Aether, Trocknen und Destilliren im luftverdünnten Raume, wobei es unter 77 mm Druck bei 240° siedet, hat es die Formel $C_6H_5N_2HC_7H_{14}$. Bei — 20° bleibt die Verbindung noch flüssig. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und wird durch Säuren in der Siedehitze in Oenanthol und Phenylhydrazin gespalten. — Auf Zusatz von *Chloral* zu der Lösung von etwas überschüssigem Phenylhydrazin in 10 Thln. Aether unter Abkühlung wird die Flüssigkeit nur schwach trübe. Man dampft sie auf $^1/_5$ des vorherigen Volumens ein und setzt Ligroïn zu, worauf sich in reichlicher Menge weiſse krystallinische Flocken ausscheiden, die wieder in Aether gelöst und mit Ligroïn niedergeschlagen werden. Die nunmehr erhaltenen feinen weiſsen Nadeln sind trocken nicht existenzfähig, auch nicht bei 0°. Bei dieser Zersetzung tritt Salzsäure auf und die Krystalle gehen in ein metallisch glänzendes Pulver über. Aehnlich wirkt Erwärmen auf 60 bis 70° mit Wasser.

E. Fischer und F. Jourdan (1) haben die Verbindungen der *Brenztraubensäure* mit dem *Phenyl-* und *Methylphenylhydrazin* dargestellt. *Phenylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_9H_{10}N_2O_2$, wird durch Vermischen der Lösungen molekularer Mengen der Componenten in 5 Vol. Aether unter guter Abkühlung erhalten. Das ausgeschiedene schwachgelbe Krystallpulver liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol harte, schwachgelbe, glänzende Nadeln, die bei 169° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in heiſsem Alkohol, sehr schwer in Aether, Chloro-

(1) Ber. 1883, 2241.

form, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn lösen. Aetzende und kohlens. Alkalien lösen den Körper leicht. Das Natronsalz ist in überschüssiger concentrirter Natronlauge schwer löslich und wird durch Kochen damit nicht verändert. Die Phenylhydrazinbrenztraubensäure entsteht mit gleicher Leichtigkeit in wässeriger, essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung. Die Reaction ist zum Nachweise selbst geringer Mengen Brenztraubensäure geeignet, man wendet dann am besten salzs. Phenylhydrazin an. Auch die *Phenylglyoxylsäure* kann nach E. Fischer (1) in gleicher Weise noch in der Verdünnung 1 : 1500 nachgewiesen werden. Soll die *Lävulinsäure* in gleicher Weise aufgesucht werden, so mufs man nach Demselben eine essigsaure Lösung des Phenylhydrazins anwenden, da nämlich freie Mineralsäuren die Bildung der *Phenylhydrazinlävulinsäure* verhindern. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt liefert die Phenylhydrazinbrenztraubensäure neben Kohlensäure ein indifferentes, in Wasser schwer lösliches Oel, welches heifse verdünnte Schwefelsäure in Phenylhydrazin und Acetaldehyd spaltet. Dasselbe ist demnach *Aethylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H{=}CH{-}CH_3$. Die Phenylhydrazinbrenztraubensäure und nach E. Fischer (2) auch die *Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure* können mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden. Das entsprechende Derivat der Lävulinsäure wird dagegen nach Demselben durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht gespalten. Beim Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung wird die Phenylhydrazinbrenztraubensäure in den *Aethyläther* $C_6H_5N_2HC(CH_3)CO_2C_2H_5$ übergeführt, der durch Wasser ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Der in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht lösliche Körper schmilzt bei 114 bis 115° und kann in kleinen Mengen unzersetzt destillirt werden. Concentrirte Alkalilösung verseift ihn in der Siedehitze glatt. Starke Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen die Phenylhydrazinbrenztraubensäure in der Siedehitze in ziemlich complicirter Weise. Durch

(1) Ber. 1883, 2242 (1). — (2) Ber. 1883, 2243 (2).

Reduction mit Natriumamalgam in kalter verdünnter Lösung wird sie vorwiegend in *Phenylhydrazinpropionsäure*, $C_6H_5N_2H_2$ $CH(CH_3)CO_2H$, übergeführt, welche mit Salzsäure ausgefällt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die erhaltenen weifsen, sehr feinen Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei 152 bis 153°. Die Säure löst sich sehr schwer in kaltem Alkohol, Aether und Wasser, viel leichter in heifsem Alkohol, leicht in Alkalilösungen und starker Salzsäure. Sie reducirt in alkalischer Lösung Quecksilberoxyd und Kupfersalze und wird durch ammoniakalische Kupferlösung in der Kälte glatt wieder in Phenylhydrazinbrenztraubensäure verwandelt. — Beim Versetzen einer schwach salzsauren *Methylphenylhydrazin*lösung mit Brenztraubensäure scheidet sich die *Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, in gelblichen, rasch krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen aus. Aus der Lösung in Aether fällt Ligroïn die Säure in schwach gelben, bei 78° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser löslichen Nadeln. Wasser zersetzt dieselbe bei längerem Kochen, in Gegenwart von Alkali ist sie dagegen auch in der Wärme beständig. Beim Erwärmen der Säure mit 10procentiger Salzsäure wird sie zuerst rothgelb und geht dann in Lösung. Bei stärkerem Erhitzen wird die Lösung entfärbt und es scheiden sich farblose feine Nadeln aus, deren Menge beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser noch stark zunimmt. Das Filtrat enthält Ammoniak in grofser Menge. Der Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, worin er leicht löslich ist, bei 206°. Die Verbindung destillirt unzersetzt, sie löst sich leicht in Natronlauge, Ammoniak und kohlens. Natrium; Säuren fällen sie wieder aus. Ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_9NO_2$, ihre Bildung aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure erfolgt durch Abspaltung von Ammoniak. Die neue Säure ist der Repräsentant einer neuen, merkwürdigen Körperklasse.

E. Fischer und H. Kuzel (1) berichten über *Chinazol-*

(1) Ber. 1883, 652; Ann. Chem. 221, 261.

verbindungen. Das bei der Aethylirung der *o-Amidozimmtsäure* zunächst erhaltene Gemisch von unveränderter Amidozimmtsäure, Mono- und Diäthylamidozimmtsäure und deren Aethern wird mit mäfsig verdünnter Natronlauge gekocht, bis Wasser keinen Niederschlag mehr erzeugt, dann mit Salzsäure schwach angesäuert, mit concentrirter Natriumacetatlösung versetzt, das ausgefällte Harz wiederholt mit heifsem Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die so gewonnene Lösung concentrirt. Zuerst scheidet sich die bei 125° schmelzende, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche *Monoäthyl-o-amidozimmtsäure*, deren Salze mit Säuren und Alkalien in Wasser leicht löslich sind, in gelben Krystallkrusten aus. Das beim Verdampfen der Mutterlauge resultirende Gemenge der mono- und diäthylirten Säure wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine verdünnte kalte Lösung von salpetrigs. Natrium hinzugefügt und die sich hierbei harzig abscheidende, bald krystallinisch erstarrende Nitrosomonoäthyl-o-amidozimmtsäure abfiltrirt. Das Filtrat läfst bei vorsichtigem Neutralisiren mit kohlens. Natrium die *Diäthyl-o-amidozimmtsäure*, $C_6H_4N(C_2H_5)_2$–CH=CH–COOH, als gelbliches krystallinisches Pulver ausfallen. Dieselbe schmilzt bei 124°, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, schwach citronengelben Schuppen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkalien und Säuren. Die aus obiger, Mono- und Diäthylamidozimmtsäure enthaltenden Mutterlauge mit Hülfe von salpetriger Säure erhaltene *Nitrosomonoäthyl-o-amidozimmtsäure* schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 150° unter Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Alkalien, nicht in Säuren. Die meisten Reductionsmittel, wie Zink oder Zinn mit Salzsäure, Zinnchlorür u. s. w. führen sie glatt wieder in Aethyl-o-amidozimmtsäure über. Bei vorsichtiger Behandlung in alkoholischer oder Eisessiglösung mit Zinkstaub und Essigsäure geht sie in *Aethylchinazolmonocarbonsäure*, $C_{10}H_{11}N_2$–COOH, über. Die Reaction soll bei 50° verlaufen. Die erhaltene Lösung reducirt Kupferlösung nur wenig, nach dem Verdampfen fast nicht mehr; sie enthält demnach keine gewöhnlichen Hydrazinbasen.

Der Verdampfungsrückstand wird mit Wasser und verdünnter Säure behandelt, wodurch er krystallinisch wird; man kocht ihn sodann in Chloroformlösung mit Thierkohle und fügt Ligroïn hinzu. Die so in derben braunen Krystallen erhaltene Aethylchinazolcarbonsäure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wonach sie farblose, blätterige, bei 131° schmelzende Krystalle bildet, die in Wasser schwer, in Chloroform, Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich sind. Die Säure bildet wie mit Basen auch mit Säuren salzartige Verbindungen, die aber schon Wasser zerlegt. Bei 162 bis 165° beginnt die gegen Oxydations- und Reductionsmittel sehr beständige Säure sich zu zersetzen, wobei Kohlensäure und *Aethylchinazol*, $C_{10}H_{12}N_2$, nach der Gleichung : $C_{10}H_{11}N_2COOH = C_{10}H_{12}N_2 + CO_2$ entstehen. Um das Aethylchinazol in gröfserer Menge zu gewinnen, läfst man die Reaction bei 180 bis 190° vor sich gehen, wobei nach 15 bis 20 Minuten die Kohlensäureentbindung fast aufhört; man erhitzt zum Schlufs kurze Zeit auf 230° und destillirt die neue Base ab. Sie siedet unter 741 mm Druck bei 234 bis 235° und erstarrt in einer Kältemischung zu grofsen blätterigen, bei 30° schmelzenden Krystallen. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, Wasser schwer; mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Die leicht löslichen Salze mit Mineralsäuren zersetzen sich mit viel Wasser. Das *saure schwefels. Salz*, $(C_{10}H_{12}N_2) . H_2SO_4$, fällt aus der Alkohollösung auf Aetherzusatz in langen, in wenig Wasser leicht löslichen, durch viel Wasser zersetzbaren Nadeln aus; das *salzs. Salz* ist noch leichter, das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, das aus verdünnter Salzsäure in schönen orangegelben Prismen krystallisirt, in Wasser schwer löslich. Auch das schön krystallisirende *pikrins. Salz* ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Mit Metallsalzen verbindet sich das Aethylchinazol direct, so liefert es mit salpeters. Silber und Quecksilberchlorid weifse, krystallinische, in kaltem Wasser fast unlösliche, aus heifsem in feinen Nadeln krystallisirende Niederschläge. Die Base ähnelt in keiner Weise den gewöhnlichen Hydrazinen, sie reagirt mit Fehling'scher Lösung, Quecksilber- und Silberoxyd selbst beim Kochen nicht. Auch

gegen salpetrige Säure und gegen kochendes Essigsäureanhydrid ist sie beständig. Sie erinnert in vielen Reactionen an das Chinolin; aus diesem Grunde und wegen ihrer Beziehungen zu den Hydrazinen wurde ihr obiger Name zu Theil. Wasserstoff im Entstehungszustande greift sie nicht an. Beim Erhitzen der Base mit 2 Thln. Jodmethyl auf 100° während 10 Stunden und Umkrystallisiren des entstandenen quaternären Ammoniumjodids, $C_{10}H_{12}N_2 . CH_3J$, aus heifsem Alkohol wurde dieses in stark lichtbrechenden, farblosen, bei 192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, Alkalien zersetzen es nicht. Die Constitution der *Aethylchinazolcarbonsäure* wird durch die Formeln : C_6H_4=[-CH-CH(COOH)-N-N(C_2H_5)-] oder C_6H_4=[-CH_2-C(COOH)=N -N(C_2H_5)-] ausgedrückt. — Durch Einwirkung einer Lösung von Brom (0,65 Thle.) in Eisessig (5 Thle.) auf eine solche der *Aethylchinazolcarbonsäure* (1 Thl.) in Eisessig (8 Thle.), Eingiefsen nach 2 Stunden in kaltes Wasser, Lösen der erhaltenen feinen Nadeln in heifser 30 procentiger Essigsäure und Ausfällen mit Wasser wurde *Monobromäthylchinazolcarbonsäure*, $C_{11}H_{11}N_2O_2Br$, in farblosen Nadeln erhalten, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich sind. Um *Dibromäthylchinazolcarbonsäure*, $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$, zu gewinnen, löst man Aethylchinazolcarbonsäure in 5 Thln. Eisessig, setzt 1,7 Thle. Brom hinzu, giefst nach 2 Stunden in kaltes Wasser, krystallisirt das ausfallende orangerothe feste Product aus heifser 40 procentiger Essigsäure und dann aus verdünntem Alkohol um. Es schmilzt jetzt bei 196°. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform viel schwerer löslich als das Monobromderivat. Das *Natriumsalz* ist in Wasser sehr leicht, in Natronlauge schwer löslich. Natriumamalgam entzieht beiden Bromderivaten der Aethylchinazolcarbonsäure das Brom und regenerirt die Säure.

L. Knorr (1) hat das *Piperylhydrazin* näher (2) unter-

(1) Ann. Chem. 221, 297. — (2) JB. f. 1882, 609.

sucht und Derivate desselben dargestellt. Dasselbe bildet frisch destillirt ein farbloses, stark lichtbrechendes, stark ammoniakalisch riechendes Oel, das bei —21° noch nicht erstarrt, bei 14,6° das spec. Gewicht 0,9283 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen zeigt und unter einem Druck von 728 mm bei 146° siedet. Es mischt sich in jedem Verhältniſs mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, ist aber in concentrirter Alkalilauge ziemlich schwer löslich. Es ist sehr hygroskopisch, sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig. Das Piperylhydrazin ist eine starke Base, die Metalloxyde fällt und in der Hitze das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Es ist gleichzeitig tertiäre und primäre Base. Mit Chloroform und Kali giebt es die Isonitrilreaction. Quecksilberoxyd, übermangans. Kalium und Bromwasser oxydiren es schon in der Kälte leicht zu *Dipiperyltetrazon* (1), welches sich auch schon bei längerem Stehen des Hydrazins an der Luft und bei der Destillation desselben mit Alkali in geringer Menge bildet. *Salzs. Piperylhydrazin* (1) krystallisirt aus Alkohol in schönen glänzenden tafelförmigen Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, wobei ein stark pyridinähnlich riechendes Oel überdestillirt. Es ist auch in Chloroform leicht, dagegen in kaltem Alkohol schwer und in Aether, Benzol und Ligroïn nicht löslich. Das Salz ist hygroskopisch und zersetzt sich schwach bei längerem Aufbewahren. Das aus den alkoholischen Lösungen der Componenten in orangefarbigen sternförmigen Krystallflocken erhaltene *Platindoppelsalz* ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich und zerflieſst selbst im Exsiccator bald unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim Kochen mit Wasser geht es in einen unlöslichen amorphen rothen Körper über, beim Kochen mit Natronlauge scheidet es sofort metallisches Platin ab. Das *pikrins. Salz* wird aus ätherischer Lösung in schönen goldgelben Nadeln gefällt. Die Mehrzahl der anderen Salze des Hydrazins sind leicht löslich und krystallisiren schwierig. — Beim Versetzen des Piperylhydrazins (2 Mol.) in gut gekühlter Lösung in der

(1) JB. f. 1882, 609.

fünffachen Menge Aether mit Benzoylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung scheidet sich sofort *Monobenzoylpiperylhydrazin*, $C_5H_{10}N_2H(COC_6H_5)$, neben salzs. Hydrazin in weifsen Schuppen aus, die mit kaltem Alkohol und Wasser gewaschen und aus heifsem Alkohol einmal umkrystallisirt werden, wonach der Körper schöne perlmutterglänzende Schuppen bildet. Derselbe ist leicht in Aether, Benzol, heifsem Ligroïn und heifsem Alkohol, schwerer in heifsem Wasser, fast nicht in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich. Bei 195 bis 195,5° schmilzt die Verbindung, bei stärkerem Erhitzen destillirt sie unzersetzt. *Benzylidenpiperylhydrazin*, $C_5H_{10}N_2(CHC_6H_5)$, entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle Hydrazin und Benzaldehyd unter heftiger Reaction und Trübung, Wasserzusatz verwandelt die Masse in einen Krystallkuchen, der nach dem Waschen mit Wasser und etwas kaltem Alkohol aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper schmilzt bei 62 bis 63° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Er löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Wasser. Aus heifsem Alkohol scheidet er sich in schönen tafelförmigen Krystallen aus. Säuren zerlegen in der Siedehitze die Verbindung in ihre Componenten. *Piperylsemicarbazid*, $C_5H_{10}N_2HCONH_2$, entsteht durch Kochen der wässerigen Lösung des salzs. Piperylhydrazins mit überschüssiger Kaliumcyanatlösung; es scheidet sich beim Erkalten in langen Spiefsen aus, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Es löst sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in Aether und kaltem Wasser. Die aus verdünnter wässeriger Lösung gewonnenen schönen rhombischen Krystalle zeigen die basische Endfläche und durch Prismenflächen abgestumpfte, gestreifte Octaëderflächen. Die Verbindung schmilzt bei 135,5 bis 136,5°, bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung. Quecksilberoxyd und Fehling'sche Lösung reducirt sie nicht. *Piperylsulfosemicarbazid*, $C_5H_{10}N_2HCSNH_2$, entsteht nicht beim Erhitzen von salzs. Piperylhydrazin (1 Thl.) mit Rhodanammonium (1 Thl.) und Alkohol (2½ Thln.) auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Es scheidet sich vielmehr Chlorammonium

aus und das Filtrat hinterläfst beim Eindampfen *rhodanwasserstoffs. Piperylhydrazin.* Erhitzt man dagegen die Reagentien zwei bis drei Stunden lang im Oelbade auf 145 bis 150°, so geht das Rhodanat in den Sulfoharnstoff über. Sobald Geruch nach Blausäure und Ammoniak auftritt, hört man mit dem Erhitzen auf. Die erkaltete Masse stellt einen durchscheinenden zähen, beim Erwärmen mit Wasser sofort pulverig werdenden Kuchen vor, der aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Das Piperylsulfosemicarbazid löst sich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und Benzol, nicht in Aether. Aus Wasser krystallisirt es in langen Prismen, die sich zu gestreiften Platten aneinander legen. Bei 167° schmilzt es und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Auftreten von Ammoniak und senföIartigem Geruche. Beim Schütteln der heifsen wässerigen Lösung des Harnstoffs mit gelbem Quecksilberoxyd färbt sich das Ganze plötzlich schwarz, Aether entzieht weifse klare Krystalle, dle mit Silbernitratlösung goldgelb werden und sich dann nach einiger Zeit trüben, indem sich metallisches Silber darauf ablagert. Bei allmählichem Versetzen der Lösung des Piperylhydrazins in der gleichen Menge Benzol unter Abkühlen mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach einigen Minuten scheiden sich farblose, strahlenförmig gruppirte, ungefähr bei 107° schmelzende, sehr unbeständige Nadeln aus, die selbst beim Aufbewahren im Vacuum nicht unverändert bleiben. Erhitzt man dagegen in alkoholischer Lösung, so entsteht ein anderes, beständigeres Product von der Zusammensetzung eines Sulfoharnstoffs, $CS(NHNC_5H_{10})_2$, welches den Namen *Piperylsulfocarbazid* erhält. Zu seiner Darstellung erhitzt man 2 Thle. Piperylhydrazin mit 1 Thl. Schwefelkohlenstoff in concentrirter alkoholischer Lösung etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wird dabei dunkelroth, fast schwarz; beim Erkalten krystallisirt nach einiger Zeit der Harnstoff in schönen durchsichtigen rhombischen Platten aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether bei 181° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Benzol, nicht aber in Wasser lösen. *Dipiperylsulfosemicarb-*

azid, $C_5H_{10}NCSNHNC_5H_{10}$, wurde bei Anwendung eines bereits längere Zeit aufbewahrten Piperylhydrazins bei gleicher Behandlung aus der dunkelrothen alkoholischen Mutterlauge in schön ausgebildeten Prismen erhalten, die triklin sind und sehr schön die rhomboïdische Säule mit starker Abstumpfung der einen Kante und dreierlei theils nach rechts, theils nach links geneigte schiefe Endflächen zeigen. Der Körper ist leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, fast nicht in Wasser, Ligroïn und Aether löslich, schmilzt bei 85,5° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Die Entstehung dieses Harnstoffs ist wohl auf eine theilweise Umwandlung des Hydrazins in Piperidin zurückzuführen. — Piperylhydrazin wird in saurer Lösung durch überschüssiges salpetrigs. Natrium unter reichlicher Entwicklung von Stickoxyd in *Nitrosopiperidin* übergeführt, welches durch Aether der Flüssigkeit entzogen werden kann. Mit einem Molekül Halogenalkohol vereinigt sich das Piperylhydrazin zu einer Ammoniumverbindung; mit Jodmethyl giebt es unter sehr heftiger Reaction eine feste Masse. Zur Darstellung der Methylverbindung mischt man gleiche Moleküle Jodmethyl und Piperylhydrazin in sehr verdünnter ätherischer Lösung unter guter Abkühlung und krystallisirt die erstarrte Masse nach Verjagen des Aethers aus heifsem Alkohol um, wodurch schöne Nadeln von der Formel $C_5H_{10}N_2H_2 . CH_3J$ gewonnen werden, die also *Methylpiperylazoniumjodid* sind. Der Körper löst sich leicht in Wasser, heifsem Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Ligroïn und Benzol. Bei 150° beginnt er unter Jodabscheidung sich zu zersetzen, bei etwa 215° schmilzt er unter starker Gasentwicklung und Verbreiten pyridinähnlichen Geruches. Durch Behandlung seiner Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung von *Methylpiperylazoniumhydroxyd*, welches letztere sich beim Eindampfen nur spurenweise zersetzt und bei der Destillation Wasser, Ammoniak, Piperidin und eine vom Piperylhydrazin anscheinend verschiedene Hydrazinbase liefert. — Bei der Oxydation des Piperylhydrazins bei gewöhnlicher Temperatur oder in neutraler

und alkalischer Lösung entsteht immer das *Dipiperyltetrazon* (1), welches neben einem sehr stechend und charakteristisch riechenden Producte auch bei der Oxydation des Hydrazins durch Fehling'sche Lösung sich zu bilden scheint. Zur Darstellung des Tetrazons setzt man der ätherischen Lösung des Hydrazins allmählich gelbes Quecksilberoxyd hinzu, wobei Schwärzung des letzteren und eine starke Erwärmung erfolgt, aus welchem letzteren Grunde stark gekühlt werden mufs. Das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten das Tetrazon als schwach gelbes, auf Wasserzusatz krystallinisch erstarrendes Oel. Nach einmaligem Lösen in heifsem Alkohol und Fällen mit Wasser ist es rein. Es destillirt unzersetzt, löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, nicht in Wasser. Mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Säuren lösen es in der Kälte, Alkali fällt es wieder aus. Es ist in neutraler oder alkalischer Lösung sehr beständig, während es in saurer Lösung beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung völlig zersetzt wird. Das *salzs. Salz* resultirt bei der Neutralisation der ätherischen Lösung des Tetrazons mit ätherischer Salzsäurelösung als schweres Oel. Das aus demselben mit alkoholischer Platinchloridlösung und Aether erhaltene dunkelgelbe amorphe *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{20}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, verpufft bei 70° und zersetzt sich schon in der Kälte beim Stehen der alkoholischen Lösung, aus welcher später das Platindoppelsalz des Piperidins in langen orangefarbigen Nadeln auskrystallisirt. Bei der Zersetzung des Dipiperyltetrazons durch Säuren in einer Kohlensäureatmosphäre entweicht genau die Hälfte des Stickstoffs in Gasform, die Flüssigkeit enthält Piperidin und anscheinend etwas Pyridin.

V. v. Richter (2) behandelte *Cinnolinderivate*. Das *Cinnolin* selbst, C_6H_4=[-CH=CH-N=N-], unterscheidet sich vom Chinolin, C_6H_4=[-CH=CH-CH=N-], dem es sonst analog ist, durch Ersatz einer CH-Gruppe durch N in der Formel. — *Oxycinnolincarbonsäure (Cinnolinoxycarbonsäure)*, C_6H_4=[-C(OH)=C(CO_2H)-N=N-], wird durch Lösen von *o-Amidophenylpropiolsäure* (3)

(1) JB. f. 1882, 609. — (2) Ber. 1883, 677. — (3) JB. f. 1882, 947.

(2 g) in rauchender Salzsäure (5 bis 6 g) und Wasser (15 bis 20 g) in gelinder Wärme, Versetzen des beim Erkalten entstehenden Krystallbreis von Nadeln des salz. Salzes der Amidosäure mit einer Lösung von salpetrigs. Natrium (1 Thl.) in wenig Wasser bis zur Lösung der sämmtlichen Krystalle, Eingiefsen des Ganzen in etwa 300 Thle. warmen Wassers und Erwärmen auf 70° in gelben bis bräunlichen glänzenden flachen Nadeln erhalten, ohne dafs bei der letzteren Reaction Stickstoff frei wird. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Die nach dem Erkalten abfiltrirte Oxycarbonsäure ist in Wasser fast nicht, in kochendem Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Eisessig leichter löslich und krystallisirt in farblosen feinen langen Nadeln. Am besten wird sie aus 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Aus heifser concentrirter Salzsäure scheidet sie sich in feinen Schüppchen aus. Sie schmilzt unter Zersetzung, je nachdem sie langsamer oder rascher erhitzt wird, bei 260 bis 265°. Ammoniak und kohlens. Ammonium lösen die Säure leicht auf. — Beim Erhitzen auf 260° wird sie glatt in Kohlensäure und *Oxycinnolin*, C_6H_4=[-C(OH)=CH-N=N-], gespalten. Dieses ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Zur Reinigung krystallisirt man es am besten aus heifser verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle um, oder aus heifsem Wasser, worin es schwer löslich ist. Beim Erkalten der Lösung fällt es in farblosen Krystallflittern oder kleinen Prismen aus. Der Körper schmilzt bei 225° und sublimirt in weifsen krystallinischen Flocken. In seinem chemischen Verhalten gleicht er dem α-Oxychinolin (Carbostyril); er hat gleichzeitig sauren (phenolartigen) und basischen Charakter, beides aber stärker als jenes. Alkalien, kohlens. Alkalien und beim Erwärmen auch verdünnte Säuren lösen ihn. Das *salzs. Salz* scheidet sich aus der concentrirten salzs. Lösung in farblosen glänzenden Nadeln aus, die an der Luft verwittern. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_6N_2O . HCl)_2 . PtCl_4$, wird in undeutlich ausgebildeten, meistens warzenförmig gruppirten kleinen Prismen erhalten. — Bei der Destillation von Oxycinnolin in Mengen von je 1 bis 2 g mit Zinkstaub wurde ein dickes, schwer flüchtiges Oel ge-

wonnen, welches nach dem Schütteln mit Natronlauge intensiven Geruch und die Reactionen des Indols zeigte. Nach Entfernung des letzteren durch Ausschütteln der Lösung des Oeles in verdünnter Salzsäure mit Aether zeigte diese die Eigenschaft, einen Fichtenspahn intensiv orange zu färben. Der aus dieser Lösung durch Natronlauge gefällte weifse flockige Niederschlag zeigt den eigenthümlichen, an Nicotin und Chinolin erinnernden Geruch des Oeles. Der so erhaltene Körper hat wahrscheinlich die Formel C_6H_4=[–CH=CH–N=N–]; er erhielt den Namen *Cinnolin* wegen seiner Analogie mit dem Chinolin. Für die vorstehend besprochenen Verbindungen scheint derselbe die Stammsubstanz zu sein. Aus seiner salzs. Lösung fällt Platinchlorid ein gelbes, flockiges *Platindoppelsalz*, das nicht umkrystallisirt werden konnte.

Zufolge Desselben (1) Angaben verfährt man bei der Darstellung der *o-Amidophenylpropiolsäure* zweckmäfsig so, dafs man die o-*Nitrophenylpropiolsäure* in ammoniakalischer Lösung allmählich in eine mit Ammoniak übersättigte Eisenvitriollösung eingiefst. Wird ganz reine Nitrosäure angewandt, so beträgt die Ausbeute an Amidosäure 60 bis 65 Proc. von jener. Setzt man umgekehrt, wie Baeyer und Bloem (2) empfahlen, Ammoniak und Eisenvitriollösung derjenigen der Nitrosäure in Ammoniak zu, so resultirt statt der Amidosäure gröfstentheils das ihr isomere *γ-Oxycarbostyril* (3).

E. Fischer und H. Kuzel (4) besprechen das *Aethylhydrocarbazostyril*, dessen Darstellung nachstehend wiedergegeben werden soll. — Im Gegensatze zu den Angaben von Friedländer und Weinberg (5) gelang es Denselben, aus der mittelst Reduction der *o-Aethylamidozimmtsäure* mit Natriumamalgam erhaltenen Flüssigkeit durch Ansäuern (in der Kälte) die *o-Aethylamidohydrozimmtsäure* zu gewinnen. Zu dem Zwecke wurden 10 Thle. Aethylamidozimmtsäure in circa 15 Thln. Wasser

(1) Ber. 1883, 679. — (2) JB. f. 1882, 947. — (3) Daselbst, 948. — (4) Ber. 1883, 1449; Ann. Chem. 221, 261. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 614.

und etwas Natronlauge gelöst, sodann wurde langsam Natriumamalgam unter Umschütteln zugesetzt und, nachdem Essigsäure keine Gelbfärbung mehr bewirkte, gut abgekühlt sowie mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt. Die in weifsen Flocken ausfallende Aethylamidohydrozimmtsäure löst sich leicht in überschüssiger Schwefelsäure; erst beim Erhitzen erfolgt die Bildung von Aethylhydrocarbostyril (1). — Um deren Nitrosoverbindung darzustellen ist es nicht nöthig, die Aethylamidohydrozimmtsäure zu isoliren, sondern man kann in die angesäuerte Lösung derselben direct salpetrigs. Natrium unter guter Kühlung eintragen, wodurch die *Mononitrosoäthyl-o-amidohydrozimmtsäure*, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-COOH, -N(C_2H_5)-NO], als braunes Harz gefällt wird, das beim Waschen mit Wasser nach einiger Zeit krystallinisch wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wird sie in Benzol gelöst, das Filtrat verdampft, der Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die Säure stellt dann farblose oblonge Blättchen vom Schmelzpunkt 78° vor, die sich bei 150° zersetzen. Dieselbe ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien löslich, schwerer in heifsem Wasser. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure. Kalte concentrirte Säuren lösen sie langsam unter schwacher Gasentwicklung mit gelbbrauner Farbe. Die Reduction derselben zu *Aethyl-o-hydrazinhydrozimmtsäure*, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-COOH, -N(C_2H_5)-NH_2], geschieht am besten in Eisessiglösung mit Zinkstaub bei 60 bis 70°, wobei das Aufhören der Liebermann'schen Reaction den Endpunkt anzeigt. Das gelbliche Filtrat reducirt in der Wärme sehr energisch Kupferlösung. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne geht die Säure vollständig in ihr Anhydrid, das *Aethylhydrocarbazostyril*, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-CO-NH-N(C_2H_5)-], über. Zur Reinigung desselben wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, abgeprefst, zur Entfernung von etwas Aethylhydrocarbostyril mit Aether extrahirt, der krystallinische Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die so

(1) Vgl. JB. f. 1882, 614.

gewonnenen weißen langen Nadeln schmelzen bei 165,5°, lösen sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Wasser, nicht in Alkalien. Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt die Verbindung unverändert. Vom Hydrocarbostyril unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Säuren, worin sie sich in der Kälte unverändert leicht löst, während sie beim Erwärmen oder längerem Stehen damit unter Wasseraufnahme in die Hydrazinsäure zurückverwandelt wird. Die beim Verdampfen ihrer Lösung zurückbleibende *salzs. Aethyl-o-hydrazinhydrozimmtsäure*, C_6H_4=[-CH_2-CH_2-COOH, -N(C_2H_5)-NH_2 . HCl], löst sich sehr leicht in Wasser und reducirt energisch Kupferlösung. Alkohol löst das Salz sehr leicht, Aether fällt es daraus in farblosen Blättchen. Es schmilzt unzersetzt bei 146°, giebt jedoch schon zwischen 150 und 160° Wasser und Salzsäure ab und geht wieder in Aethylhydrocarbazostyril über. Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Verdampfen der wässerigen Lösung des Salzes mit essigs. Natrium auf dem Wasserbade. — Wird *Hydrocarbostyril* mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, so bleibt es unverändert. Mit 8 bis 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure 15 bis 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, geht es in eine *Sulfosäure* des Hydrocarbostyrils über, deren *Barytsalz*, $C_{18}N_2H_{16}O_2S_2O_6Ba$, beim Verdampfen seiner Lösung als weiße, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast nicht lösliche Krystallmasse hinterbleibt. Auch *Carbostyril* und das *Anhydrid der Hydrazinbenzoësäure*, C_6H_4=[-CO-NH-NH-], sind gegen Mineralsäuren beständig.

F. P. Treadwell und V. Meyer (1) haben zur Bestimmung der Molekulargröße des *Isoïndols* dessen Dampfdichte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig nochmals (2) bestimmt. Der Körper verflüchtigt sich im Dampfe siedenden Quecksilbers schon erheblich, ohne aber zu kochen; in Schwefeldampf siedet er lebhaft. War das Gefäß mit Luft gefüllt, so findet bei der Destillation ganz schwache Zersetzung statt, während eine solche in einer Stickstoffatmosphäre nicht eintritt. Unter Anwendung

(1) Ber. 1883, 342. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 587.

dieser Erfahrungen wurde entsprechend der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ die Dampfdichte 7,95 (berechnet 8,09) gefunden, während die seither angenommene Formel C_8H_7N (1) die Dampfdichte 4,045 verlangt. Als die Bestimmung im lufterfüllten Raume vorgenommen wurde, resultirten in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Städel und Kleinschmidt (1) Zahlen, die zu keiner der beiden Formeln paſsten. Eine Dampfdichtebestimmung in Schwefelphosphordampf (518°) muſste unterbleiben, da das Isoïndol bei dieser Temperatur sich auch in einer Stickstoffatmosphäre schwach zersetzt. — Bei *Dampfdichtebestimmungen* empfiehlt es sich, statt die Substanz wie seither gebräuchlich in ein Eimerchen zu placiren, unzersetzt schmelzbare Körper, deren Dämpfe sich in der Hitze zersetzen, in Stäbchen zu gieſsen und direct auf den heiſsen Boden des Siedekolbens fallen zu lassen. Bei hochsiedenden Verbindungen empfiehlt es sich immer, an Stelle der Luft Stickstoff anzuwenden. — R. Möhlau's (2) *Diphenyldiisoïndol* halten Treadwell und V. Meyer für das Phenylsubstitutionsproduct des Isoïndols, $C_{16}H_{14}N_2$.

P. Friedländer und J. Mähly (3) lieferten Beiträge zur Kenntniſs des *Isoïndols (Phenylamphinitrils)* (4). Bei sehr vorsichtiger Reduction des *Dinitrozimmtsäure-Aethyläthers*, $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2)COOC_2H_5$, mit Zinn und Salzsäure in ätherischer Lösung in der Kälte entsteht neben Diamidohydrozimmtsäure (p-Amidophenylalanin), $C_6H_4(NH_2)CH_2{-}CH(NH_2)COOH$, in geringer Menge eine in Aether lösliche, krystallinisch erstarrende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in heiſsem Wasser schwer lösliche, aus letzterem bei langsamem Abkühlen in groſsen atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Base, deren Zusammensetzung nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und dem Trocknen im Vacuum der Formel $C_8H_8N_2$ entspricht. Die Base schmilzt bei 46°, siedet unzersetzt bei 312°, riecht schwach anilinähnlich und verflüchtigt sich schwierig mit Wasserdampf. Ihre Dampfdichte (gefunden 4,78, berechnet 4,56) entspricht der einfachen Formel $C_8H_8N_2$. Da

(1) Vgl. JB. f. 1880, 587. — (2) JB. f. 1882, 620. — (3) Ber. 1883, 1023. — (4) JB. f. 1877, 631; f. 1878, 508.

die Verbindung stets einbasisch auftritt, so enthält sie nur eine einzige (p-)Amidogruppe. Das *salpeters. Salz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, es krystallisirt aus jenem beim Verdunsten in grofsen, bräunlichen Blättern. Das *salzs. Salz* ist ebenfalls leicht löslich, krystallisirt in feinen Blättchen und giebt ein schön krystallisirendes *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_8H_8N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Das in Wasser schwerer als die freie Base lösliche *schwefels. Salz*, $(C_8H_8N_2)_2 . H_2SO_4$, stellt lange glänzende weifse Nadeln vor. Für diese Base halten Friedländer und Mähly die Formel $C_6H_4(NH_2)C_2H_2N$ für die wahrscheinlichste. — Das bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in gelinder Wärme auf die Base entstehende *Acetylderivat* krystallisirt aus Benzol in prächtigen, seideglänzenden, bei 97° schmelzenden, bei stärkerem Erhitzen unzersetzt destillirenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$. Salpetrige Säure greift diefs Product selbst in der Wärme nicht an. Die Formel $C_8H_8N_2$ kann in

$C_6H_4(NH_2)$–CH–CH=N resp. $C_6H_4(NH_2)$–C=N–CH_2 zerlegt wer-
             |_________| |______|

den, wonach die Base *p-Amido-α-* oder *β-phenylamphinitril* wäre. Brom bildet damit ein leicht zersetzliches Additionsproduct, Bromwasser fällt aus der stark salzs. Lösung der Base ein *Dibromderivat*, $C_8H_6Br_2N_2$, in weifsen voluminösen Nadeln. Durch Zersetzen der *Diazoverbindung* der Base mit Wasser in der Siedehitze entstand eine in rothen Nädelchen krystallisirende *Oxyverbindung*, durch Kochen mit Alkohol ein fast farbloses, charakteristisch riechendes Oel, wahrscheinlich freies Amphinitril.

O. Fischer und L. German (1) erhielten *Skatol*, C_9H_9N (2), durch Erhitzen einer Mischung von *Anilin* (100 g) und Chlorzink (70 bis 80 g) mit *Glycerin* (100 g), zunächst auf 160 bis 170, später auf 240°. Nachdem die Temperatur zwei Stunden auf 240° gehalten worden war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Den aus dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Destillate durch Pikrinsäure gefällten rothen Niederschlag krystallisirten Sie zweimal aus Benzol

(1) Ber. 1883, 710. — (2) JB. f. 1877, 1004.

um und unterwarfen die so gewonnenen rothen Nädelchen mit etwas Ammoniak und Wasserdampf der Destillation. Es ergab sich so ein, als bald erstarrendes Oel übergehender Körper, welcher abgepreſst bei 80° schmolz und die Skatolreactionen gab. Da er noch nach *Indol* und *Methylketol* roch, so wurde er zweimal aus Wasser, dann aus Ligroïn umkrystallisirt, wonach er bei 93° schmelzende Blättchen mit allen Eigenschaften des Skatols bildete. Dieses entsteht bei obiger Reaction nach der Gleichung : $C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_9N + 3H_2O$. Neben demselben trat in sehr geringer Menge ein nach Chinolin riechender Körper auf, vielleicht das mit Skatol isomere *Dihydrochinolin*.

Nach M. Fileti (1) verdankte die von Ihm (2) bei der Destillation des *amidocumins. Baryums* mit Baryt in geringer Menge erhaltene, bei 88 bis 89° schmelzende Substanz von charakteristischem und besonderem Geruche ihre Entstehung einem Gehalte jenes Salzes an nitrocumins. Baryum. In gereinigtem Zustande schmilzt dieselbe bei höherer Temperatur, sie ist *Skatol* (3). Wird *nitrocumins. Baryum* mit Baryt, vortheilhaft unter Zusatz einer reducirenden Substanz wie Zinkstaub oder besser Eisenfeilspähne, destillirt, so geht eine vorwiegend Skatol, C_9H_9N, und Cumidin neben einem Harze enthaltende schwarze Flüssigkeit über. Die besten Ausbeuten an Skatol erreichte Derselbe, als die aus 40 g Nitrocuminsäure gewonnene Amidosäure mit 60 g Nitrosäure gemischt, das Gemenge in Barytsalz übergeführt und dieses mit überschüssigem Barymhydrat in Portionen zu 50 g aus einer Metallretorte vorsichtig destillirt wurde. Aus dem Destillate wurde Cumidin (20 g) und aus dem in Säure unlöslichen Theile desselben durch Destillation mit Wasserdampf Skatol in weiſsen Blättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol bei 94° schmolzen. 100 g Nitrocuminsäure ergaben so 14 g rohes Pikrat des Skatols. Als Nebenproduct entstand sehr wenig Indol. Nach Fileti färbt auch reines Skatol einen mit Salz-

(1) Gazz. chim. ital. 13, 358. — (2) JB. f. 1880, 884. — (3) JB. f. 1877, 1004.

säure befeuchteten Fichtenholzspahn roth. Dem *Skatol* kommt zufolge seiner hier beschriebenen Bildungsweise die Constitutionsformel : C_6H_4=[–C(CH_3)=CH–NH–] zu, wonach es *Methylindol* wäre. — Beim Hindurchleiten des *Skatols* in Dampfform durch ein mit Kohlensäuregas und Porcellanstücken gefülltes rothglühendes Rohr entsteht nach Ihm (1) neben einem brennbaren Gase *Indol*. Die auf dieses Verhalten des Skatols basirte Methode zur Darstellung des *Indols* ist mehr zu empfehlen als alle anderen seither bekannten. Man läfst einen nicht sehr raschen Strom von Cumidindampf durch ein Bleioxyd enthaltendes, zur Rothgluth erhitztes Porcellanrohr streichen, wobei Indol neben etwas o-Toluidin, Anilin und brennbaren Gasen (Aethylen, Propylen, Aethan) entsteht. Diese Bildungsweise des Indols bestätigt die in der vorstehenden Abhandlung von Fileti angenommene Formel des Skatols.

In einer vorläufigen Mittheilung über das *Nitrosooxyindol* und das *Nitrosoïndoxyl* theilt A. Baeyer (2) mit, dafs es Ihm, ebenso wie S. Gabriel (3), gelungen sei, aus *Isatin* durch Einwirkung von *Hydroxylamin* Nitrosooxyindol darzustellen. Ferner hat Baeyer durch Untersuchung ihrer Aetherarten die Constitution des Nitrosooxyindols und Nitrosoïndoxyls klarzustellen versucht. Die Aether des Nitrosooxyindols geben bei der Reduction und darauf folgenden Oxydation wieder Isatin, das zweifach äthylirte Nitrosoïndoxyl liefert dagegen bei gleicher Behandlung einen dem Aether des Isatins isomeren Körper, der wahrscheinlich die Constitution C_6H_4=[–CO–CO–N(C_2H_5)–] besitzt.

Ad. Baeyer und W. Comstock (4) haben das *Oxyindol* behufs Feststellung seiner Constitution sowie desgleichen das *Isatoxim* einer Untersuchung unterworfen. In Alkalien löst sich das erstere leichter als in Wasser, doch nimmt es Aether aus dieser Lösung wieder auf. Ebenso verhält sich der Körper gegen kochendes Barytwasser, während er durch dasselbe bei 150° in o-Amidophenylessigsäure umgewandelt wird, deren Baryumsalz beim Erwärmen in wässeriger Lösung mit Säuren

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 378. — (2) Ber. 1883, 769. — (3) Dieser JB. S. 609. — (4) Ber. 1883, 1704.

wieder sofort Oxyindol liefert. Der *Aethyläther*, $C_8H_6(C_2H_5)NO$, des Oxyindols wurde durch zweistündiges Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxyindol mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Natriums und Jodäthyl, Verjagen des Alkohols und Uebertreiben mit Dampf als farbloses, schwach riechendes, in Wasser sehr wenig lösliches, bei Winterkälte nach längerem Stehen theilweise krystallisirendes Oel gewonnen. Bei zweistündigem Erhitzen mit Barytwasser auf 200° zersetzt sich der Aether nur schwach, unter Bildung von ganz wenig Oxyindol. Concentrirte Salzsäure erzeugte bei 150° während mehrstündiger Einwirkung etwas Harz, aber kein Oxyindol, während viel Aether intact blieb. — Da das von S. Gabriel (1) sowie Ad. Baeyer (2) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isatin gewonnene *Nitrosooxyindol*, $C_8H_6N_2O_2$, welches nach dieser Darstellungsmethode den Namen *Isatoxim* erhält, identisch ist mit dem Nitrosooxyindol von Baeyer und Knop (3) aus Oxyindol und salpetriger Säure, so mufs bei einer dieser beiden Bildungsweisen eine molekulare Umlagerung Platz greifen. Das bei etwa 202° unter Zersetzung schmelzende Isatoxim liefert eine Mono- und eine Diäthylverbindung, die beide leicht in Isatin überführbar sind. Baeyer und Comstock folgern daraus, dafs das Isatoxim nicht die NH–Gruppe enthält, denn sonst hätte das beständige Isoäthylisatin entstehen müssen, und geben ihm die Constitutionsformel C_6H_4=[–C(NOH) COH=N–]. Das *Silbersalz* des Isatoxims giebt mit Jodäthyl das *Isatäthyloxim*, $C_8H_5(C_2H_5)N_2O_2$. Um das genannte Silbersalz zu erhalten, versetzt man das Isatoxim (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit salpeters. Silber (1 Mol.) und einer genügenden Menge verdünnten Ammoniaks. Die als sehr voluminöser schleimiger Niederschlag ausfallende, beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur roth werdende Silberverbindung wird in trockenem Zustande unter Kühlen mit Jodäthyl behandelt, die Reactionsmasse später mit Aether ausgezogen, dessen gelber

(1) Dieser JB. S. 609. — (2) Dieser JB. S. 822. — (3) JB. f. 1866, 642.

krystallinischer Verdunstungsrückstand in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Kohlensäure wieder ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen feinen gelben Nadeln schmelzen bei 138°. Der Körper besitzt viel schwächer saure Eigenschaften als das Isatoxim. Kohlens. Alkalien lösen ihn in der Kälte nicht, in der Hitze ziemlich leicht und unverändert. Durch Kochen des Aethers mit Alkalien wird die Aethylgruppe nicht abgespalten. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub und darauffolgende Oxydation mit Eisenchlorid ist der Körper in Isatin zu verwandeln. — Wird das in analoger Weise wie das Isatoximsilber dargestellte *Silbersalz* des Isatoäthyloxims, welches ein ziegelrothes, am Lichte beständiges amorphes rothes Pulver bildet, mit einer Lösung von Jodäthyl in Aether vier Tage lang hingestellt, die Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, sodann verdunsten lassen, so resultirt ein hellgelbes, bei Winterkälte krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle verwandeln sich rasch von selbst in eine gelbrothe, schmierige Masse; Baeyer und Comstock halten dieselben für *Diäthylisatoxim* (*Aethylisatoäthyloxim*), weil sie von kalter Natronlauge nur langsam angegriffen, von heifser aber sofort in Isatoäthyloxim übergeführt werden. Dieselbe Umwandlung bewirkt wässerige Oxalsäurelösung bei kurzem Kochen. Bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub, sowie nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid geht das Aethylisatoäthyloxim glatt in Isatin über. Die Constitution des Isatoäthyloxims und die des Aethylisatoäthyloxims werden durch die Formeln $C_6H_4=[-C(NOC_2H_5)-C(OH)=N-]$ und $C_6H_4=[-C(NOC_2H_5)C(OC_2H_5)=N-]$ ausgedrückt. — Mit *Dibromisatin* vereinigt sich das *Hydroxylamin* ebenso leicht wie mit Isatin. Wendet man Dibromisatin, salzs. Hydroxylamin und kohlens. Natrium in berechneter Menge und in alkoholischer Lösung an, so scheiden sich bald in reichlicher Menge feine gelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln aus, die am besten aus Eisessig umzukrystallisiren sind. Die dann erhaltenen dicken, zugespitzten, hellgelben Nadeln verkohlen bei etwa 255°, ohne zu schmelzen. Der beschriebene Körper ist das *Dibromisatoxim*, $C_8H_4Br_2N_2O_2$. Gegen Alkalien verhält sich

derselbe ebenso wie das Isatoxim, nur wird er aus der alkalischen Lösung schon durch Kohlensäure ausgefällt. Das aus der alkoholischen Lösung der Substanz durch salpeters. Silber und Ammoniak als rother, voluminöser, schleimiger Niederschlag ausfallende *Silbersalz* des Dibromisatoxims liefert, im trocknen Zustande mit Jodäthyl versetzt, das *Dibromisatoäthyloxim*, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, welches der Reactionsmasse durch heifses Benzol entzogen und dann aus solchem umkrystallisirt wird. Die erhaltenen kleinen gelben, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln viel leichter als das Dibromisatoxim löslichen Nadeln färben sich bei 240° dunkel und schmelzen bei 252°. Aufeinanderfolgende Reduction und Oxydation führt den Aether in Dibromisatin über. — *Dibromäthylisatoäthyloxim*, $C_{12}H_{12}Br_2N_2O_2$, entsteht, wenn das nach der oben angegebenen Methode dargestellte *Silbersalz* des Dibromisatoäthyloxims in trockenem Zustande mit Jodäthyl reagirt. Es wird mit Aether ausgezogen, der Verdunstungsrückstand aus Aceton umkrystallisirt. Die so resultirenden langen, seideglänzenden, gelben Nadeln lösen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter als die Monoäthylverbindung, sie schmelzen bei 115 bis 116°. Die Verbindung ist vollständig beständig und giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig sowie nachfolgenden Oxydation mit Eisenchlorid Dibromisatin. — Das Nitrosooxyindol (Isatoxim) sehen Baeyer und Comstock als ein Isatin an, in welchem ein Sauerstoffatom durch NOH ersetzt ist. Bei seiner Bildung aus salpetriger Säure und Oxyindol erfolgt daher eine Umlagerung, während das Hydroxylamin sich mit dem Isatin einfach verbindet. Wenn die Formeln des Isatins und Aethylisatins C_6H_4=[-COC(OH)=N-] beziehungsweise C_6H_4=[-COC(OC_2H_5)=N-] sind, so sind diejenigen des Isatoxims, des Isatoäthyloxims und des Aethylisatoäthyloxims C_6H_4=[-C(NOH)C(OH)=N-] resp. C_6H_4=[-C(NOC_2H_5)C(OH)=N-] resp. C_6H_4=[-C(NOC_2H_5)C(OC_2H_5)=N-]. — Das Isatoxim liefert mit Alkalien keine der Isatinsäure entsprechende Isatoximsäure, da in der Siedehitze keine Veränderung stattfindet. Das Aethylisatoxim verhält sich ebenso.

Nach H. Kolbe's (1) Ansicht ist die Constitution des *Isatins* noch nicht genügend (2) aufgeklärt. Derselbe fafst seine Ansichten über die Constitution des Isatins und verwandter Verbindungen in folgender Weise zusammen. Isatin ist Stickstoffbenzoylformyl : $C_6(H_4, \overset{I}{N})CO-COH$. Wenn (Amidobenzoylcarbonsäure) *Isatinsäurehydrat* in Wasser und Isatin zerfällt, so sind es die zwei Wasserstoffatome des Amids, welche mit dem Hydroxylsauerstoffatom des Carboxyls Wasser bilden; das Carboxyl wird dadurch zu Formyl. Diesen Vorgang drückt die Gleichung aus : $C_6(H_4, NH_2)COCOOH - H_2O = C_6(H_4, N)COCOH$. Bei der Rückverwandlung des Isatins in Isatinsäure durch starke Basen geht der umgekehrte Procefs vor sich. Der Stickstoff im Isatin wird einwerthig gedacht. Beim Erhitzen von Isatin mit Fünffach-Chlorphosphor tritt Chlor an die Stelle von Sauerstoff und Wasserstoff im Formyl unter Bildung des dreiwerthigen gechlorten Methins, $\overset{IV}{C}Cl$, das mit dem Stickstoffbenzoyl das zweiwerthige Stickstoffbenzoyl-Chlormethin bildet. Zwei Atome dieses Complexes vereinigen sich dann zu 1 Mol. *Isatinchlorid*, $C_6(H_4, N)COCCl=C_6(H_4, N)COCCl$, aus dem mittelst Ersatz des Chlors durch Wasserstoff (1 Mol.) Stickstoffbenzoyl-Methin, d. i. *Indigblau* entsteht. Bei der Oxydation des letzteren zu 2 Mol. Isatin geht das Methin in Formyl über. Zwischen dem Stickstoffbenzoyl-Formyl (Isatin) und dem Stickstoffbenzyl-Formyl *(Oxyindol)*, $C_6(H_4, N)CH_2COH$, steht das *Dioxyindol* (Stickstoffoxybenzyl-Formyl), $C_6(H_4, N)C(H, OH)COH$, in der Mitte. Das *Indol* ist eine Verbindung des Stickstoffbenzyls mit dem einwerthigen Radical $\overset{II}{C}H$, in welchem der Kohlenstoff zweiwerthig ist : $C_6(H_4, N)CH_2-\overset{II}{C}H$. — v. Meyer (3) stellt sich vor, dafs im *Isatin* der Stickstoff dreiwerthig sei, dafs der Sauerstoff des Carbonyls der Isatinsäure bei der Bildung des Isatins mit den beiden Amidwasserstoffen austrete und dafs das Isatin der Repräsentant einer neuen Classe von Alkoholen sei, wonach

(1) J. pr. Chem. [2] **27**, 490. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 627 (Baeyer und Oekonomides). — (3) J. pr. Chem. [2] **27**, 495.

es den Namen Stickstoffbenzoylcarbinol erhält. Der Stickstoff ersetzt mit zwei seiner Affinitäten das eliminirte Sauerstoffatom, mit der dritten nimmt er die Stelle des Amids ein, er dient also als Copula. Das Isatin erhält die Formel: $C_6[H_4, -\overset{III}{N}=C(OH)-CO-]$. Das *Oxyindol* ist dann $C_6[H_4, -\overset{III}{N}=C(OH)-CH_2-]$ (Stickstoffbenzylcarbinol). — H. Kolbe (1) erörtert in einem weiteren Aufsatze die Constitution des *Acetylisatins* und der *Acetylisatinsäure* von Suida (2). Ersteres enthält an Stelle des Formylwasserstoffs des Isatins Acetyl, wie diefs die Formel $C_8(H_4, N)COCO(C_2H_3O)$ ausdrückt. Durch Ersatz des Acetyls durch ONa und gleichzeitige Anlagerung des Acetyls nebst dem Wasserstoffatom des Natriumhydrats an den Stickstoff entsteht acetylisatins. Natrium, wie folgende Gleichung zeigt: $C_6(H_4, N)COCO(C_2H_3O) + NaOH = C_6[H_4, NH(C_2H_3O)]COCOONa$. Die Zersetzung des acetylisatins. Natriums durch heifse Natronlauge in essigs. und isatins. Natrium erklärt die Gleichung : $C_6[H_4, NH(C_2H_3O)]COCOONa + NaOH = C_2H_3OONa + C_6(H_4, NH_2)COCOONa$. Das abweichende Verhalten des *Methylisatins* gegen kalte Natronlauge, womit es nicht methylisatins. Natrium, sondern Methylalkohol und isatins. Natrium liefert, erklärt sich aus der geringen Beständigkeit jener Verbindung. Die Annahme von Baeyer und Oekonomides (3), dafs das Aethyl im Aethylisatin eine andere Stellung einnehme als das Acetyl im Acetylisatin von Suida, hält Kolbe für hinfällig, ebenso Deren Behauptung von der Existenz *zweier isomerer Isatine*.

Ad. Baeyer und B. Homolka (4) gelangten durch Reduction des *Nitrosoderivates* des *γ-Oxycarbostyrils* (5) und nachherige Oxydation zum Isatin des Chinolins, dem *Chinisatin*. — Zur Darstellung des, den Isatoximen in seinem ganzen Verhalten entsprechenden *Mononitroso-γ-oxycarbostyrils*, $C_9H_6N_2O_3$, wird das Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge gelöst, etwas

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 79. — (2) JB. f. 1878, 510; vgl. auch JB. f. 1882, 627. — (3) JB. f. 1882, 627. — (4) Ber. 1883, 2216. — (5) JB. f. 1882, 948.

mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) salpetrigs. Natrium hinzugefügt und das Ganze allmählich in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Durch Umkrystallisiren des ziegelrothen Niederschlages aus Alkohol werden orangegelbe kleine Prismen gewonnen, die schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und heißsem Alkohol löslich sind, bei 208° unter Zersetzung schmelzen. In Lösungen von kohlens. Alkalien und Ammoniak löst sich die Nitrosoverbindung mit smaragdgrüner, in solchen von Aetzalkalien mit rothbrauner Farbe. Kochende concentrirte Salzsäure spaltet den Körper in Isatin und Hydroxylamin. Seine Formel ist wahrscheinlich: $C_6H_4=[-CO_{[1]}-C(NOH)-C(OH)=N_{[2]}-]$. — Ein *Amido-γ-oxycarbostyril* aus vorstehendem Körper darzustellen gelang nicht. Als die Nitrosoverbindung in warmer Eisessiglösung mit Zinkstaub bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und das heiſse Filtrat mit dem gleichen Volumen heiſsen Wassers versetzt wurde, krystallisirte beim Erkalten das *Acetyldioxytetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{13}NO_3$, in langen farblosen, atlasglänzenden Nadeln heraus, die in trockenem Zustande an der Luft beständig sind, während sie sich in feuchtem Zustande rasch zu einem violettrothen, durch Reductionsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung überführbaren *Farbstoffe* oxydiren. Die Verbindung ist sehr schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht, namentlich in der Wärme, in Eisessig löslich. Wenig Alkali löst sie mit violetter, überschüssiges mit blauer Farbe. Säuren fällen sie in röthlichen, allmählich weiſs werdenden Flocken aus. — Auch bei der Reduction des Nitroso-γ-oxycarbostyrils, welche durch Lösen desselben in einer gesättigten Auflösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure bewerkstelligt wurde, entstand nicht ein Amidoderivat des γ-Oxycarbostyrils, sondern eine Verbindung $C_9H_7NO_3$, welche vielleicht das *β-γ-Dioxycarbostyril*, $C_6H_4=[-C(OH)=C(OH)-C(OH)=N-]$ ist. Dasselbe wird nach Zusatz von 1 Vol. concentrirter Salzsäure beim Erkalten in Form seines farblosen *Zinndoppelsalzes* ausgeschieden. Durch Zerlegen desselben mit Wasser und Schwefelwasserstoff und Stehenlassen des mit Ammoniak sofort neutralisirten Filtrates an der Luft

resultirte ein blauer, indigoähnlicher Körper. Wurde dagegen das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage durch Stehenlassen an der Luft, ein- bis zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade auf 90° oder Einblasen von Luft vom Schwefelwasserstoffe befreit, so krystallisirte schon ohne Neutralisation mit Ammoniak das β-γ-Dioxycarbostyril aus. Am besten leitet man durch das zum Sieden erhitzte Filtrat vom Schwefelzinn bis zum Erkalten einen raschen Sauerstoffstrom. Das β-γ-Dioxycarbostyril bildet lange farblose, sehr schwer in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol lösliche Nadeln, die beim Erhitzen auf 260° einen braunen, bei 310° noch nicht schmelzenden Körper liefern. Die blaue Lösung des Dioxycarbostyrils in verdünnten Alkalien entfärbt sich rasch an der Luft unter Abscheidung eines violetten Niederschlages. Aus einer Lösung des Dioxycarbostyrils in Aetheralkohol fällt auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge sofort ein tiefblauer, flockig-gelatinöser Niederschlag aus. — Durch Erwärmen von gepulvertem β-γ-Dioxycarbostyril mit Eisenchloridlösung und Salzsäure auf 70 bis 80°, bis die anfangs dunkelblaugrüne Flüssigkeit rothgelb und klar geworden ist, entsteht die *Chinisatinsäure*, $C_6H_4=[-NH_2, -CO-CO-CO(OH)]$, die sich beim Erkalten in schönen, schwach gelblichen Prismen ausscheidet. Dieselbe wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wodurch sie sich in schwach strohgelben Prismen wiedergewinnen liefs. Die Säure löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser. Ihre fast farblosen *Alkalisalze* sind leicht löslich, das gelbgrüne *Silbersalz* ist leicht veränderlich. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich in der Siedehitze orangeroth und wird beim Erkalten wieder farblos. Reducirt man den Körper in warmer Eisessiglösung mit Zinkstaub und setzt das Filtrat der Luft aus, so scheidet sich bald ein indigoblauer, in Wasser, Aether und Chloroform unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff aus. Dem Filtrate entzieht Chloroform einen grünen, in Wasser löslichen Körper. Säuren zerstören die Farbe dieser Substanzen, Alkalien stellen sie wieder her. Beim kurzen Erhitzen der krystallisirten Chinisatinsäure im Luftbade auf 120 bis 125° geht dieselbe unter

Rothfärbung in ihr „inneres" *Anhydrid*, das *Chinisatin*, $C_9H_5NO_3$, über. Diefs geht unter Wasseraufnahme sehr leicht wieder in die Säure über, selbst schon beim Liegen an der Luft innerhalb einiger Stunden. Die gelbrothe Lösung des Anhydrids in absolutem Alkohol entfärbt sich unter Wasseraufnahme rasch an der Luft. Ueber 125° erhitzt färbt sich das Chinisatin dunkel und schmilzt langsam zwischen 255 und 260° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Die rothgelbe Lösung des Chinisatins in verdünnter Natronlauge entfärbt sich in wenigen Augenblicken. Der *Aethyläther* der Chinisatinsäure, welcher aus dem Silbersalze als gelbes Oel erhalten wurde, verharzte beim Erwärmen an der Luft sofort. Ein *Natriumsalz* des Chinisatins konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, denn beim Eintragen des Chinisatins in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol schied sich sehr bald aus der zu Anfang rothen Lösung eine ganz andere Verbindung in prachtvollen langen, indigoblauen Nadeln aus. Aus der später mitzutheilenden Untersuchung der Verbindungen des Chinisatins mit *Anilin* und *Benzol*, welche sich in Alkalien lösen und durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden, ergiebt sich, dafs das *Chinisatin* das Lactam oder Lactim der Chinisatinsäure ist, wonach ihm die Formel C_6H_4=[-CO-CO-CO-NH-] resp. C_6H_4=[-CO-CO-C(OH)=N-] zukommt.

Ad. Baeyer (1) machte weitere (2) Mittheilungen über die Verbindungen der *Indigogruppe*. Zweck der betreffenden Untersuchungen war es, die Stellung des einen, nicht im Benzolkern enthaltenen Wasserstoffatomes im *Indigo* zu bestimmen. Es ergab sich, dafs dasselbe an Stickstoff gebunden, also in einer Imidgruppe enthalten ist. Der Indigo verdankt seine optischen Eigenschaften einer „*Indogen*" genannten Atomgruppe, die in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rothe Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das Indigospectrum zeigen. Der Indigo selbst ist eine Verbindung zweier Indogengruppen. *Isatin* und *Indoxyl* müssen sich erst in isomere Verbindungen umwandeln, bevor sie in Glieder der eigentlichen

(1) Ber. 1883, 2188. — (2) JB. f. 1882, 627.

Indigogruppe übergehen. Diese Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, während sie im freien Zustande spontan in die ursprüngliche Form übergehen. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, denn werden diese durch andere Gruppen ersetzt, so werden die Verbindungen stabil. Die beständigen Formen des Isatins und Indoxyls haben die Constitution C_6H_4=[–CO–C(OH)=N–] resp. C_6H_4=[–C(OH)=CH–NH–], die isomeren labilen Formen, deren Namen das Wort „Pseudo" vorgesetzt wird, nämlich das *Pseudoisatin* und *Pseudoïndoxyl* dagegen die Constitution : C_6H_4=[–CO–CO–NH–] resp. C_6H_4=[–CO–CH_2–NH–]. Zur Stabilmachung des Pseudoïsatins genügt eine einwerthige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist hingegen eine zweiwerthige erforderlich. — Das *Nitrosoamin* des Indoxyls entsteht, wenn eine mit salpetrigs. Natrium versetzte Lösung von Indoxyl in Wasser angesäuert wird. Es scheidet sich dabei in schwach gelblichen, feinen Nadeln aus, die bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure unter Gasentwicklung Indigo liefern. Wird Indoxyl mit *Diazobenzolchlorid* in verdünnter wässeriger Lösung versetzt, so scheidet sich *Phenylazoïndoxyl*, $C_{14}H_{11}NO_3$, in reichlicher Menge als sehr schwer lösliche rothe Nadeln aus, die sich in Alkohol ziemlich leicht lösen und daraus in orangefarbigen, dicken, schön gelbgrün metallglänzenden Prismen krystallisiren. Bei 236° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Dieselbe zeigt das Verhalten eines Phenols, sie löst sich in erwärmter Natronlauge mit rothbrauner Farbe und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. In alkalischer Lösung wird sie durch Zinkstaub entfärbt. Läſst man auf die farblos gewordene Lösung Luft einwirken, so scheidet sich Indigo aus, wohl infolge der voraufgegangenen Bildung von Indoxyl. Baeyer hält die Formel C_6H_4=[–C(OH)=CH–N($N_2C_6H_5$)–] für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution dieses Körpers. — Das mit dem Nitrosoamin des Indoxyls isomere *Isonitrosopseudoïndoxyl* oder *Pseudoïsatin-α-oxim* („α-oxim" bezieht sich auf das erste Kohlenstoffatom im Pseudoïsatin vom Stickstoff aus gerechnet), C_6H_4=[–CO–CNOH–NH–], entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure

auf Aethylindoxylsäure. Es ist dieser Körper die früher (1) ausführlich unter dem Namen *Nitrosoïndoxyl* beschriebene Verbindung, der indessen nach dem Studium ihrer Aether die Formel C_6H_4=[-CO-C(NOH)-NH-] zukommt. Die Substanz entsteht aus der Aethylindoxylsäure bei der Einwirkung der salpetrigen Säure unter Wasseraufnahme und Abgabe von Kohlensäure und Alkohol, während die salpetrige Säure mit dem so zunächst entstandenen Pseudoïndoxyl sich verbindet. Das *Pseudoïsatin-α-äthyloxim*, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, wurde schon früher (1) unter dem Namen eines *Aethyläthers* des *Nitrosoïndoxyls* besprochen. Doch kommt ihm die Formel C_6H_4=[-CO-C(NOC_2H_5)-NH-] und danach obiger Name zu. Der Körper kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit concentrirter Salzsäure gekocht werden. Alkoholische Kalilösung nimmt denselben mit violetter, alkoholische Natriumäthylatlösung mit blauer Farbe auf. Um *Aethylpseudoïsatin-α-äthyloxim*, C_6H_4=[-CO-C(NOC_2H_5)-N(C_2H_5)-] darzustellen, wird Pseudoïsatoxim in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl und Natriumäthylat (1 Mol.) gekocht, bis das zunächst entstandene Natriumsalz wieder ganz gelöst ist, sodann wird ein weiteres Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl zugesetzt und ungefähr eine halbe Stunde gekocht. Wenn eine Probe der Flüssigkeit mit alkoholischem Kali keine Blaufärbung mehr giebt, so wird der Alkohol verjagt, der Rückstand in Aether gelöst, diese Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen, sodann verdunsten lassen. Die so gewonnenen bräunlich-gelben Krystalle lösen sich etwas in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die reine Verbindung schmilzt bei 99° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. Alkalien und kochende Salzsäure greifen sie nicht an, beim Erhitzen mit dieser Säure auf 130° tritt Verharzung ein. Wird der Körper in Eisessiglösung unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung mit Zinkstaub behandelt, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, wird sodann die Lösung mit viel Wasser versetzt, filtrirt und mit Eisenchlorid 5 bis 10 Minuten gekocht, so entsteht *Aethylpseudoï-*

(1) JB. f. 1882, 684.

satin, C_6H_4=[–CO–CO–N(C_2H_5)–], welches durch Aether extrahirt werden kann. Der Aetherlösung wird nach dem Waschen derselben mit einer Lösung von kohlens. Natrium der Körper durch Schütteln mit Natronlauge entzogen, sodann wird er durch Ansäuern ausgefällt, wieder in Aether gelöst und dieser verdunstet. Die erhaltenen grofsen blutrothen Krystallplatten lösen sich in Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer, in heifsem Wasser leicht; sie schmelzen bei 95°. Die Substanz kann in Form grünlich-gelber Dämpfe verflüchtigt werden, wie es scheint ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Alkalien lösen das Aethylpseudoïsatin mit gelber Farbe unter sofortiger Bildung eines *äthylisatins. Salzes.* Das *Acetylisatin* von Suida (1), welches sich bekanntlich analog verhält, ist nunmehr als *Acetylpseudoisatin* zu bezeichnen. Auf Zusatz einer Säure zur Lösung eines äthylisatins. Salzes fällt Aethylpseudoïsatin sofort als krystallinisch erstarrendes Oel aus. Das *Baryumsalz* der Aethylisatinsäure, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$, krystallisirt aus Wasser in gelben seideglänzenden Nadeln. Das *Silbersalz* stellt gelbe flache, in Wasser etwas lösliche Nadeln vor. Das Aethylpseudoïsatin giebt mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure ein mit blauer Farbe in Aether lösliches *Indophenin.* Selbst bei siebenstündigem Erhitzen des Aethylpseudoïsatins mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° bleibt dasselbe gröfstentheils unverändert und es entsteht nur wenig Harz. Während dem *Aethylisatin*, welches das Aethyl sehr leicht abspaltet, die Formel C_6H_4=[–CO–C(OC_2H_5)=N–] zukommt, wonach es der Aether des *Lactims* (2) der *Isatinsäure* ist, hat das Aethylpseudoïsatin die Formel C_6H_4=[–CO–CO–N(C_2H_5)–]; es ist das *Lactam* der *Aethylisatinsäure.* Bei der Reduction des Aethylpseudoïsatins mit Natriumamalgam, erst in alkalischer, dann in saurer Lösung entsteht anscheinend *Aethyloxyindol*, C_6H_4=[–CH_2–CO–N(C_2H_5)–]. Wird isatins. Kalium mit Jodäthyl behandelt, so entsteht neben viel Isatin etwas Aethylpseudoïsatin. Beim Behandeln des Aethylpseudoïsatins in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung

(1) JB. f. 1878, 510; vgl. auch JB. f. 1882, 627. — (2) JB. f. 1882, 627.

der berechneten Menge von salzs. *Hydroxylamin* und kohlens. Natrium in verdünntem Weingeist gehen die rothen Krystalle des ersteren in gelbe Nädelchen über, die das *Aethylpseudoisatin-β-oxim* C_6H_4=[–C(NOH)–CO–N(C_2H_5)–] vorstellen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 160 bis 162°. Durch Reduction und nachfolgende Oxydation wird sie in Aethylpseudoisatin übergeführt. Beim Behandeln mit Schwefelammonium geht sie nicht in Indigo über. — Ferner hat Derselbe die Einwirkung von *Aldehyden* und *Ketonsäyren* auf *Indoxyl* studirt. Beim Ansäuern einer mit etwas *Acetaldehyd* oder *Benzaldehyd* versetzten wässerigen Indoxyllösung durch Salzsäure fallen in reichlicher Menge gelbe mikroskopische Nädelchen aus, die sehr unbeständig sind und sich schon beim Liegen an der Luft, rascher bei der Auflösung in Alkohol unter Grünfärbung zersetzen. Alkalien führen den Körper wieder in Indoxyl über. *p-Nitrobenzaldehyd*, *Terephtalsäurealdehyd*, *Anthroxanaldehyd* und *Brenztraubensäure* liefern rothe, sehr beständige Niederschläge, die zu einer anderen Classe („*Indogenide*") gehören als jene gelben Körper, da auch Benzaldehyd unter besonderen Umständen einen solchen rothen Körper zu bilden vermag. Das *Indogenid des Benzaldehyds*, $C_{15}H_{11}NO$, entsteht beim Erwärmen eines Gemisches aus 7 Thln. trockner Indoxylsäure und 10 Thln. Benzaldehyd. Wenn die Reaction nachläßt, so erhitzt man auf 120°. Die in der Kälte krystallinisch erstarrte Schmelze wird durch Wasserdampf von Benzaldehyd befreit, sodann aus Alkohol, zuletzt aus Aether umkrystallisirt. Es resultiren orangegelbe flache, bei 175 bis 176° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether lösen. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen dieselben mit tiefrother Farbe, Wasser fällt den Körper unverändert wieder aus. Wässerige Alkalien lösen ihn nicht, alkoholische lösen ihn mit grünblauer Farbe, die Alkoholzusatz zum Verschwinden bringt. Die Verbindung entsteht aus je 1 Mol. Indoxyl und Benzaldehyd durch Austritt von 1 Mol. Wasser. Sie ist dem Pseudoïsatin-α-oxim analog constituirt, wie das Verhalten beider

Substanzen gegen Natriumäthylat beweist. Pseudoïsatin-α-oxim löst sich mit gelbrother Farbe in Natronlauge unter Bildung des Salzes C_6H_4=[–CO–CN(ONa)–NH–], welches nach Ersatz des Natriums durch Aethyl mit alkoholischer Natriumäthylatlösung ein blaues Salz, C_6H_4=[–CO–CN(OC_2H_5)–NNa–], giebt, dessen Chloroformlösung das Indigospectrum zeigt. Ebenso liefert das Indogenid des Benzaldehyds mit alkoholischem Natriumäthylat eine blaue, das Indigospectrum zeigende Lösung, deren Farbe auf Alkoholzusatz wieder verschwindet. Dem Indogenide des Bittermandelöls kommt die Formel C_6H_4=[–CO–C (CHC_6H_5)–NH–] zu, seinem blauen Salze (siehe oben) die Formel C_6H_4=[–CO–C(CHC_6H_5)–NNa–]. Die leicht veränderlichen Reductionsproducte des Indogenides konnten noch nicht näher untersucht werden. — Das *Indogenid des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{15}H_{10}N_2O_8$, entsteht durch Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Indoxyllösung mit einer Auflösung von p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig in Gestalt eines rothen Niederschlages. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser wurde es aus Aceton umkrystallisirt, in dem es am leichtesten löslich ist. Es stellte dann rothe, bei 273° schmelzende Nädelchen vor. — Das *Indogenid der Brenztraubensäure*, $C_{11}H_9NO_3$, scheidet sich aus einer mit Brenztraubensäure versetzten wässerigen Indoxyllösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nach kurzem Stehen in dunkelrothen, bei 197° schmelzenden Krystallen aus. Die Formel des Körpers ist C_6H_4=[–CO–C(C(COOH)CH_3)–NH–]. Aus Aceton und Alkohol, worin sich die Substanz leicht löst, krystallisirt dieselbe in dunkelrothen Krystallen. Sie ist eine starke Säure und löst sich in ätzenden und kohlens. Alkalien mit braunrother, in Schwefelsäure mit blauer Farbe. Ammoniak und Zinkstaub reduciren den Körper unter Bildung einer farblosen Lösung, die an der Luft gelb wird und mit Salzsäure einen Niederschlag in gelben Flocken liefert. — Weiter wird die Einwirkung von *Isatin* und *Aethylpseudoïsatin* auf Indoxyl besprochen. Die Bildung von Indirubin beim Zusammenbringen von Isatin mit Indoxyl führt, da das Isatin sich vielfach den Aldehyden ähnlich verhält, für

das *Indirubin* zu der Formel : $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{C(OH)}_{C_6H_4}>N$, eines *Indogenids* des Isatins. — Beim Eingiefsen einer heifsen wässerigen Lösung von Indoxyl in eine heifse, mit $^1/_4$ Vol. concentrirter Salzsäure versetzte Aethylpseudoïsatinlösung wird die Flüssigkeit sofort violett und scheidet braunrothe Nadeln des *β-Indogenids des Aethylpseudoïsatins*, $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{C_6H_4}>NC_2H_5$, aus. Aus siedendem Alkohol wird der Körper in kupferglänzenden, bei 197 bis 198° schmelzenden Nadeln wiedergewonnen, die ziemlich schwer in kochendem Alkohol und in Aceton, leichter in Chloroform löslich sind. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich derselbe in gelbrothen Dämpfen. Mit Zinkstaub und Alkalien liefert er eine Küpe. Concentrirte Schwefelsäure löst denselben mit brauner Farbe, die beim Erhitzen infolge der Bildung einer Sulfosäure in Violett übergeht. Die Substanz verhält sich dem Indigo völlig ähnlich. — Wird das *Aethylpseudoïsatin-α-äthyloxim* in alkoholischer Lösung mit überschüssigem alkoholischem Ammoniumsulfhydrat unter Luftabschlufs versetzt, so geht die intensive gelbe Farbe der Lösung bald in Hellgelb über. Wird die Flüssigkeit jetzt der Luft ausgesetzt, so wird sie unter starker Erwärmung und Schwefelabscheidung roth, ohne Indigo abzuscheiden. Beim Einleiten von Kohlensäure wird sie dagegen dunkelgrün und scheidet *Diäthylindigo* ab, der aus Alkohol umkrystallisirt, durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreit und dann aus Alkohol nochmals umkrystallisirt wird. Er bildet derart schöne tiefblaue, verfilzte Nadeln von schwachem Kupferglanz, die beim Zerreiben ein rein blaues, auf Druck kupferglänzend werdendes Pulver liefern. Alkohol löst den Diäthylindigo ziemlich leicht, Aceton, Chloroform und Anilin, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen ihn schwerer. Die rein blauen Lösungen zeigen ein sehr ähnliches Absorptionsspectrum wie der Indigo. Die grünblaue Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure schön blau. Die beim Erhitzen des Diäthylindigos entstehenden Dämpfe verdichten

sich zu dicken blauen Prismen. Mit Alkalien und Zinkstaub liefert der Körper eine Küpe. Bei der Oxydation, die durch Versetzen der Eisessiglösung des Farbstoffes mit salpetrigs. Natrium bewirkt wurde, geht der Diäthylindigo mit gelbrother Farbe in Lösung, wohl unter Bildung von Aethylpseudoïsatin. Nach Baeyer's Ansicht ist in diesem Indigo das Aethyl an Stickstoff gelagert. — Der gewöhnliche Indigo entsteht neben Indirubin ebenso aus dem Pseudoïsatoxim wie der Diäthylindigo aus der diäthylirten Verbindung. Am besten führt man den Versuch in der Siedehitze aus. Auch *Isatinchlorid* und *Aethylisatin* liefern bei gleicher Behandlung Indigo. Nur bei gemäſsigter Reduction bildet sich Indigo. Durch die Behandlung der Isatoxime mit Eisessig und Zinkstaub und nachfolgendes Stehenlassen an der Luft wird keine Spur Indigo erzeugt. Nach Baeyer's Auffassung ist der Indigo das *α-Indogenid* des Pseudoïsatins, $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C{=}C\langle{CO \atop NH}\rangle C_6H_4$, oder eine Doppelverbindung der zweiwerthigen Gruppe C_8H_5NO, welche daher den Namen „*Indogen*" erhält. Solche Substanzen, die diese Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molekül enthalten, werden „*Indogenide*" genannt.

L. Margary (1) fand, daſs *Eisenoxydsalze Indigo* entfärben. Es wurden in dieser Hinsicht untersucht die Salze: $Fe_2O_3 . 2SO_3$; $Fe_2O_3 . 2^1/_2 SO_3$ und $Fe_2O_3 . 2SO_3 . ^1/_2 N_2O_5$, die durch Oxydation von schwefels. Eisenoxydul mit Salpetersäure unter resp. ohne Zusatz von Schwefelsäure gewonnen wurden. Auch nach langem Erhitzen, selbst bis zur beginnenden Zersetzung, entfärben jene Präparate Indigo, ohne freie Salpetersäure zu enthalten. Auch völlig von Salpetersäure freies schwefels. Eisenoxyd entfärbt vollständig und schnell den Indigo unter Bildung von schwefels. Eisenoxydul; ebenso wirken andere Eisenoxydsalze.

R. Möhlau (2) lieferte Beiträge zur Kenntniſs der *indophenolartigen Farbstoffe* und der *Indophenole* (3). Da erstere Phenolcha-

(1) Gazz. chim. ital. **13**, 374. — (2) Ber. 1883, 2843. — (3) JB. f. 1882, 1496 f.

rakter besitzen, die letzteren aber nicht, so legt Derselbe jenen den Namen von Indophenolen bei, während er die früher so benannten Körper, da sie Anilinderivate sind, als *Indoanile* bezeichnet. Zu den jetzt Indophenole zu nennenden Körpern gehören die Verbindungen, welche den von Hirsch (1) beschriebenen Farbenreactionen zu Grunde liegen und die eine große Aehnlichkeit mit den Liebermann'schen Farbstoffen zeigen. Zu den Indoanilen gehören das *Phenolblau* und *α-Naphtolblau* von Köchlin und Witt (2), sowie das *Trichlorchinondimethylanilenimid* von Schmitt und Andresen (3). Möhlau hat das Dibromderivat eines Indophenols, nämlich des *Chinonphenolimids* dargestellt. Diesen Namen legt Möhlau dem von Hirsch a. a. O. aus *Chinonchlorimid* und Phenol durch Zusatz von Kalilauge erhaltenen Farbstoff von der wahrscheinlichen Formel $C_6H_4=[-N-C_6H_4OH, O-]$ bei. Möhlau erhielt den gewünschten Körper nach verschiedenen Methoden, beispielsweise durch Einwirkung von *Dibromchinonchlorimid* auf eine alkalische Phenollösung. Das erforderliche Dibromchinonchlorimid wurde in folgender Weise bereitet. Dibrom-p-nitrophenol (OH : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6) ergab sich durch allmähliches Eintragen von p-Nitrophenol (1 Mol.) in Brom (2 Mol.) zu 90 Proc. der theoretischen Ausbeute. Es wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das dabei ausgeschiedene, in Salzsäure sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz des Dibrom-p-amidophenolchlorhydrats einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Beim Zusammenbringen desselben in etwas angesäuerter, zehnprocentiger, wässeriger Lösung mit Chlorkalklösung liefert es nahezu quantitativ das Dibromchinonchlorimid, $Cl-N-C_6H_2Br_2O$, in hellgelben bis fleischfarbigen Krystallen. Aus Alkohol oder besser aus Eisessig krystallisirt der Körper in langen, dunkelgelben, spröden Prismen, die bei 80° schmelzen und bei 121° zersetzt werden. Trägt man das mit etwas verdünntem Alkohol

(1) S. 1909 in der JB. f. 1880, 731 citirten Abhandl. — (2) (Ber. 1883, 92) JB. f. 1882 (technische Chemie). — (3) JB. f. 1881, 639.

angeriebene Dibromchinonchlorimid (5 g) allmählich in eine alkalische Phenollösung (8 bis 12 ccm einer Lösung mit 0,2 g Phenol in 1 ccm) ein, so scheidet sich ein aus dem *Natriumsalz* des *Dibromchinonphenolimids* bestehender blauer Farbstoff, $NaO-C_6H_4-N-C_6H_2Br_2O$, in goldgrün schimmernden Krystallen ab. Um denselben zu reinigen, löst man ihn in möglichst wenig Wasser von 80°, versetzt das Filtrat mit $^1/_3$ Vol. Natronlauge vom spec. Gewicht 1,29 und soviel einer concentrirten Traubenzuckerlösung, dafs in der Wärme eben die Farbe verschwindet, filtrirt schnell und läfst das Filtrat in flachen Schalen an der Luft stehen, worauf sich das Natriumsalz des Farbstoffs in langen Prismen ausscheidet. Dieselben haben schönen goldgrünen Flächenschimmer und lassen das Licht mit blauer Farbe durch. Wasser und Alkohol lösen den Körper mit rein blauer Farbe. Natronlauge löst mit blafsrother Farbe, die bei Luftzutritt in blau übergeht. Derselbe vermuthet, dafs dabei durch Anlagerung von Natriumhydrat an das *Dibromchinonphenolnatrimid* die Verbindung $(NaO)C_6H_4N(OH)C_6H_2Br_2(ONa)$ entsteht. Verdünnte Säuren entziehen dem Dibromchinonphenolnatrimid das Natrium, so dafs das Dibromchinonphenolimid frei wird. Am besten versetzt man zu diesem Zwecke eine etwa 60° warme wässerige Lösung des Salzes mit Essigsäure. Die Verbindung krystallisirt in dunkelrothen, fast schwarzen Prismen mit metallischem Reflex. Aether, Alkohol und Eisessig lösen sie mit fuchsinrother Farbe, Wasser nimmt sie nicht auf. Stärkere Mineralsäuren spalten sie in Dibrom-p-amidophenol und Benzochinon. Diefs geschieht schon bei grofser Verdünnung der Säuren in der Siedehitze. Das aus Dibromchinonphenolnatrimid durch Traubenzucker in alkalischer Lösung erzeugte *Leukodibromchinonphenolnatrimid* ist sehr leicht löslich und oxydirt sich sehr leicht wieder. Das durch schweflige Säure aus der warmen wässerigen Lösung des Natriumsalzes in farblosen Prismen ausfallende freie *Leukodibromchinonphenolimid*, $NH=[-C_6H_4OH, -C_6H_2Br_2OH]$, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser Wasser und schmilzt bei 170°. In trockner Luft

verändert es sich nicht. In dem Dibromchinonphenolimid stehen nach Demselben das Hydroxyl und der Stickstoff zu einander in p-Stellung. Das *Dibromchinonchlorimid* liefert in alkalischer Lösung mit *Hydrochinon* eine braune, mit *Resorcin* eine purpurne, mit *Brenzcatechin* eine violette, mit *Guajacol, Thymol, o-Kresol, o-Oxybenzaldehyd* und *Salicylsäure* eine blaue, mit *α-Naphtol* eine blauviolette Färbung. — Auch durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dibromamidophenol vom Schmelzpunkt 180° und Phenol in alkalischer Lösung konnte das Dibromchinonphenolimid gewonnen werden. Man löst zu dem Ende Dibrom-p-amidophenol (26 g) und Phenol (10 g) in Natronlauge (40 g) vom spec. Gewichte 1,29 und etwa 1 Vol. Wasser und behandelt bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumdichromatlösung, bis alles Phenol oxydirt ist. — Die *Indoanile* lösen sich nicht in Ammoniak- und Alkalilösungen, sondern sie besitzen mehr einen basischen Charakter. Concentrirte Säuren spalten die Indoanile mit Leichtigkeit. Für das *Trichlorchinondimethylanilenimid* folgert Derselbe daraus und aus der Formel $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O$ oder $N\equiv[-C_6HCl_3O-, -C_6H_4N(CH_3)_2]$, daſs es das Trichlorderivat des Phenolblau's, $C_{14}H_{14}N_2O$, ist und daſs dieses als *Benzochinondimethylanilenimid*, $N\equiv[-C_6H_4O-, -C_6H_4N(CH_3)_2]$, das α-Naphtolblau, $C_{18}H_{16}N_2O$, als *α-Naphtochinondimethylanilenimid*, $N\equiv[-C_{10}H_6O-, -C_6H_4N(CH_3)_2]$, aufzufassen ist. Dem entsprechend giebt das α-Naphtolblau beim Uebergieſsen mit mäſsig starker Salzsäure α-Naphtochinon und Dimethyl-p-phenylendiamin, das Phenolblau Benzochinon und die genannte Base. Eine aus der Farbenfabrik von L. Casella & Co. in Frankfurt bezogene *Indophenolpaste* erwies sich als α-Naphtolblau. Ueber die dieser Firma patentirte (1) Bildung des α-Naphtolblau's aus *Dibrom-α-naphtol* vom Schmelzpunkt 111° und *Dimethyl-p-phenylendiamin* stellt Möhlau theoretische Betrachtungen an. Das *Dimethylphenylengrün* von Binschedler (2) zerfällt beim Versetzen mit Natronlauge in Phenolblau und

(1) Ber. 1882, 3104; in den JB. nicht übergegangen. — (2) Ber. 1883, 865; dieser JB. : technische Chemie.

Dimethylamin. Diese Reaction drückt die Gleichung aus: $N=[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)_2Cl] + NaOH = N=[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4O-] + HN(CH_3)_2 + NaCl$. — Möhlau fafst das Leukodibromchinonphenolimid als *Di-p-oxydibromdiphenylamin*, $(NH)_{[1]}=[-C_6H_4(OH)_{[4]}, -C_6H_2Br_2(OH)_{[4]}]$, auf, die *Leukoverbindung* des Phenolblau's, das *Phenolweifs*, als *Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenylamin*, $(NH)_{[1]}=[-C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2, -C_6H_4(OH_{[4]}]$, das *α-Naphtolweifs* als *Dimethyl-p-amido-p-oxyphenyl-α-naphtylamin*, $(NH)_{[1]}=[-C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2, -C_{10}H_6(OH)_{[4]}]$, das *Leukotrichlorchinondimethylanilenimid* oder *Trichlordimethylanilenamidophenol* als *Dimethyl-(p?)-amido-p-oxytrichlordiphenylamin*, $(NH)_{[1]}=[-C_6H_4N_{[4?]}(CH_3)_2, -C_6HCl_3(OH)_{[4]}]$. Das *Leukodimethylphenylengrün* ist als *Tetramethyldi-p-amidodiphenylamin*, $(NH)_{[1]}=[-C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2, -C_6H_4N_{[4?]}(CH_3)_2]$, das *Leukomethylenblau* oder *Methylenweifs* als *Tetramethyldi-p-amidodiphenylhydrosulfoamin*, $N_{[1]}(SH)=[-C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2, -C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2]$, anzusehen. — Nach den Untersuchungen Desselben bilden das *Diphenylamin* und seine Homologen die Basis für die *Induline*.

Alkohole der Fettreihe.

M. Schröder (1) hat die von Geuther und Frölich (2) sowie Geuther und Looss (3) begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung von *Kohlenoxyd* auf *Alkoholate* in Gegenwart von Salzen weiter ausgedehnt und nicht nur Alkoholate, sondern auch *Phenolnatrium* in den Kreis seiner Beobachtungen gezogen. Leitet man über letzteres (aus 36,5 g Phenol bereitet), welches vorher mit Natriumacetat (30 g) vermischt wurde, das Kohlenoxyd bei einer allmählich auf 200° gesteigerten Temperatur etwa 48 Stunden hindurch, so erhält man nur *Salicylsäure* in geringer Menge (4); ein Beweis, dafs in das Molekül der

(1) Ann. Chem. 221, 34 bis 55. — (2) JB. f. 1880, 748 ff. — (3) Daselbst 751. — (4) Kolbe, JB. f. 1874, 687.

Fettsäure auf diesem Wege ein Phenolrest nicht einzuführen war. Etwas Salicylsäure wurde auch gebildet, als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei 170 bis 180° in pulverförmiges Natriumphenylat eingeführt wurde und zwar wurde constatirt, dafs die Entstehung derselben der Gegenwart von Natriumcarbonat (entweder durch Verunreinigung des gebrauchten Natriumhydroxyds oder durch Wechselwirkung von diesem auf entstandenes Natriumformiat gebildet) zu verdanken war. Es gelang in der That, durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein inniges Gemenge von Natriumphenylat und -carbonat *Salicylsäure* folgender Gleichung gemäfs zu erhalten : $C_6H_5ONa + CO_3Na_2 + CO = C_6H_4(ONa)\text{-}COONa + HCOONa$. — Läfst man Kohlenoxyd auf ein Gemisch von *Natriumäthylat* und *benzoës. Natrium* wirken, so wird gleichfalls kein Aethyl in das Radical der Benzoësäure eingeführt, sondern es findet sich neben unveränderter Benzoësäure nur ein Oel der Formel $C_7H_{14}O$ (einem *Keton?*) vor. Indefs entstand *Aethylphenylessigsäure,* $C_6H_5\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}COOH$, als Natriumäthylat mit phenylessigs. Natrium der Einwirkung von Kohlenoxyd bei 170° ausgesetzt wurde, allerdings neben anderen Producten mit höherem Kohlenstoffgehalt. Das Rohproduct wurde zunächst durch fractionirte Fällung und sodann Rectification gereinigt. Auf die Weise wurde die neue Säure in nicht völlig reinem Zustande vom Siedepunkt zwischen 290 und 295° erhalten. Neben dieser liefs sich noch eine Substanz abscheiden von der Zusammensetzung einer *Aethenylbutenylphenylessigsäure,* C_6H_5 $\text{-}C(C_2H_5)\text{-}C_2H_2(C_2H_5)\text{-}COOH$, welche zwischen 310 und 320° siedete. — Verwendet man zur Reaction mit Kohlenoxyd und Natriumäthylat (21,5 g) *zimmts. Natrium* (53,5 g), so entsteht neben Ketonen *Dibutylzimmtsäure,* $C_9H_6(C_4H_9)_2O_2$; vielleicht dadurch zu erklären, dafs aus anfangs gebildeter Diäthylzimmtsäure durch weitere Substitution jene hervorging. In der alkalischen rohen Masse befand sie sich als ölige Substanz, welche von der unzersetzten Zimmtsäure durch Auskochen mit Wasser zu trennen war. In letzterem ist die neue Säure unlöslich; sie wird zur Reinigung mit Alkohol und Thierkohle gekocht und

wird danach die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, aus welcher sich der Körper wieder als Oel absondert. Siedepunkt u. s. w. desselben wurde nicht bestimmt. — Substituirung des in obiger Reaction von Kohlenoxyd gegen Natriumphenylat angewendeten Natriumcarbonats durch Kaliumoxalat hatte keinen Erfolg, ebensowenig wirkte letzteres auf Natriumäthylat bei Gegenwart von Kohlenoxyd und einen gleichen negativen Erfolg erhielt Er durch Ueberleiten des Gases über ein Gemenge von Natriumäthylat und bernsteins. Natrium.

L. C. Schwab (1) stellte eine umfangreiche Untersuchung an über die Richtigkeit der von Ihm supponirten Betrachtung, dafs das Guldberg-Waage'sche (2) Gesetz der *Massenwirkung* auch ohne Annahme einer besonderen Kraft „Masse“ derart formulirt werden könne, dafs man annimmt, diese sei proportional der Anzahl von Zusammenstöfsen zwischen den (Molekülen der) zusammengebrachten Mengentheilen. Die „Masse“ wäre also hiernach nichts anderes, als die in Reaction gebrachten Mengen, multiplicirt mit einem Affinitätscoëfficienten. Um diese Vorstellungen zu prüfen, wurde die Bildung von zusammengesetzten Aethern *(Estern)* des Sorgfältigen studirt sowie die Zersetzung von Salzen. Es zeigte sich hiernach allgemein, dafs diese Hypothe richtig sei für den Fall, in welchem das Gesammtvolum des flüssigen oder gasförmigen Systems so grofs sei, dafs im Vergleich mit diesem der Raum für die in Wirkung getretenen Substanzen vernachlässigt werden könne. Für die Einwirkung von Natronlauge auf *monochloressigs. Natrium* (zu welchem Zweck je 32, 16, 8, 4 und 2 g Monochloressigsäure auf 1 Liter kamen) auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohr fand sich in der That, dafs die Schnelligkeit der *Reaction* proportional war der Anzahl der reagirenden Moleküle, sowie umgekehrt proportional dem *Volum*, in welchem die Moleküle vertheilt waren. — Dieses letztere Resultat (der Einflufs der Verdünnung) trat auch für die Bildung der zusammengesetzten Aether hervor und wurde zu dem Zwecke die

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 46 (Ausz.). — (2) JB. f. 1879, 28 f.

Bildung des *Essigsäure-Aethyläthers* aus den Componenten durch Erhitzen auf 200° untersucht. Nach Berthelot (1) stellt sich die Menge an Säure, welche bei der Aetherificirung frei bleibt, dar durch die Gleichung $Z = \frac{K}{X}$, in welcher X die totale Menge Alkohol bezeichnet. Ist die Gröfse K = X, so wird Z = 1 d. h. die *Aetherificirung* = 0. Es läfst sich also hiernach die Grenze der Aetherificirung erfahren. Nach van't Hoff (2) ist ferner, wenn c_1 und c_2 die Einwirkungscoëfficienten von Alkohol und Säure einerseits sowie von Ester und Wasser andererseits bedeuten, $c_1(1 - u)(k - u) = c_2 u(q - u)$, worin k die Menge von Alkohol, q diejenige von Wasser und u die des zusammengesetzten Aethers bedeutet. Da nun nach Berthelot und St. Giles (3) der Grenzwerth für die Esterbildung zwischen 1 Mol. Aethylalkohol und 1 Mol. Essigsäure 66,6 Proc. also $^2/_3$ des Ganzen ist, so läfst sich für diesen Fall schreiben $c_1(1 - {}^2/_3)(1 - {}^2/_3) = c_2(0 + {}^2/_3)\,{}^2/_3$ oder $c_1 = 4c_2$ und für die obige Gleichung $4(1 - u)(k - u) = u(q - u)$. Indefs ergiebt sich aus den Versuchen, dafs Theorie und Praxis allgemein nicht mit einander harmoniren. Die Versuchsbedingungen waren derart, dafs anfangs das Gemisch von Säure und Alkohol 24 Stunden hindurch auf die angegebene Temperatur (200°) erhitzt wurde, sodann von der Masse bestimmte Mengen in kleine dünne zugeschmolzene, so voll als möglich angefüllte Röhrchen kamen, welche letztere in ein gröfseres, evacuirtes Rohr gebracht wurden. Hierin liefsen sich die Röhrchen durch Schütteln zerbrechen, wonach das gröfsere Rohr bis zur Beendigung der Reaction (etwa 80 Stunden hindurch) wieder auf obige Temperatur zu erhitzen war. Die Gröfse des letzteren Rohres war derart, dafs auf 1 g Substanz 20 ccm kamen, welche genügend sind zur Anfüllung der vergasten Masse. Folgende Tabelle enthält die Grenzwerthe des entstandenen Aethers, zusammengestellt mit früheren Resultaten von Berthelot:

(1) Berthelot und St. Giles, JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386. — (2) Ber. 1877, 672 (in den JB. nicht übergegangen). — (3) JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386.

Zusammensetzung des Gemisches.	Grenzwerth der im flüssigen Zustande gebildeten Menge Aether.		Grenzwerth der im gasförmigen Zustande gebildeten Aethermenge.	Werthe von K.
	Berthelot.	Schwab.	Schwab.	
1 Mol. $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. C_2H_6O.	67,3 Proc.	67,2 Proc.	79,9 Proc.	0,0633
1 „ „ + 2 „ „	82,8 „	82,3 „	92,9 „	0,0912
2 „ „ + 1 „ „	85,8 „	85,6 „	92,6 „	
1 „ „ + 3 „ „	88,2 „	88,4 „	94,3 „	0,1266
3 „ „ + 1 „ „	—	90,5 „	94,6 „	

Die Werthe von K sind gleich dem Quotienten c_2/c, also $K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{(1-u)(k-u)}{u(q+u)}$, und weil in diesem Falle q (die zugefügte Wassermenge) gleich Null ist, so kommt $K = \frac{(1-u)(k-u)}{u^2}$. Für u (Aether) wurden die im gasförmigen Zustande erhaltenen Mengen gesetzt. Es ergiebt sich aus obigen Resultaten im Widerspsuch mit denjenigen Berthelot's (a. a. O.), daſs wirklich der Grenzwerth der Esterbildung für Säure resp. Alkohol im Ueberschuſs der Gleiche war, allerdings unter der Voraussetzung, daſs nicht im flüssigen, sondern gasförmigen Zustand die Mengen zum Vergleich kamen. Indeſs hätten nach der letzten Gleichung die Werthe von K identisch sein müssen, was nicht der Fall war; sie verhielten sich vielmehr etwa wie 2 : 3 : 4. Dieſs läſst sich jedoch darauf zurückführen, daſs die Verdünnung des ganzen Systems nicht genügend war, um für die Gleichung überhaupt realisirbare Werthe zu erhalten. Es wurde in Folge dessen für eine neue Versuchsreihe derart das Reactionsgemisch mit Alkohol verdünnt, daſs in 100 ccm desselben nur 0,6 g Essigsäure enthalten waren. Für jedes Experiment kamen davon 15 ccm in Anwendung und ergab es sich danach aus sechs Versuchen, wobei die Dauer der Einwirkung resp. 18, 28, 36, 48, 61 und 80 Stunden be-

trug, daſs die Werthe von K ziemlich gut einem bestimmten Mittelwerth (0,00102) entsprachen. — Gegenüber den von Menschutkin (1) beobachteten Werthen der Anfangsgeschwindigkeit und Grenze des *Aetherificirung* sowie den daraus gefolgerten Schlüssen über die Constitution der *Fumar-* und *Maleïnsäure* (2) macht Schwab geltend, daſs die Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit mittelst der Daten für die Einwirkung nach Ablauf einer Stunde durchaus willkürlich sei und man sehr verschiedene Verhältniſswerthe für die gleichen Körper erhalte, sobald man die Anfangsgeschwindigkeit nach einem gröſseren oder kleineren Zeitraum berechne. Was namentlich die *Geschwindigkeit* der Aetherificirung von Fumar- resp. Maleïnsäure betrifft, so wurde dargethan, daſs letztere anscheinend in der ersteren Periode beinahe 14 mal rascher als jene in den Aether sich überführen lieſs. Es stellte sich aber heraus, daſs die verschwundene (resp. durch Barytwasser nicht nachweisbare) Maleïnsäure zunächst ins Anhydrid übergegangen war, was ein besonderer Versuch Ihn lehrte. Hiernach wäre die aus der Aetherificirung abgeleitete Schluſsfolge über die Constitution dieser Säure völlig unzuverlässig; wogegen N. Menschutkin (3) ausführt, daſs Schwab zwar die Anfangsgeschwindigkeiten, nicht aber die Grenze der *Aetherificirung* gehörig beachtet habe und daſs es in Folge dessen möglich sei, daſs zu der Zeit, wo Er (Schwab) jene zur vergleichsweisen Berechnung gezogen habe, schon das ganze System seinem Grenzzustande nahe gewesen, welcher letzterer bei Fumar- und Maleïnsäure (4) fast der gleiche sei. Auch der Anhydridbildung der letzteren legt Menschutkin kein besonderes Gewicht bei, da dieselbe, falls sie wirklich erfolge, die Aetherificirung (wie aus dem Verhalten mehrerer ähnlicher Säuren hervorgehe) nicht merklich zu hindern im Stande sei.

A. Eltekow (Eltekoff?) (5) berichtete über einige

(1) JB. f. 1881, 655. — (2) Daselbst 656. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 117. — (4) JB. f. 1881, 655. — (5) Ber. 1883, 395 (Ausz.); Bull. soc. chim. (2) 40, 22 (Corresp.); Chem. Centr. 1883, 228 (Ausz.).

Oxyde *(Aether)* der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$. Um das von Bauer (1) so benannte *Amylenoxyd* zu erhalten, wurde das von Diesem dargestellte, bei 177° siedende Amylenglycol *(Isoamylenylycol)* in der gleichfalls von Letzterem angegebenen Weise zunächst mit Salzsäure und sodann Kalihydrat behandelt; es entstand auch derart das Bauer'sche Product $C_5H_{10}O$ (Siedepunkt 94 bis 95°), allein dieses erwies sich als *Methylisopropylketon* (2). Dagegen stellte sich der von Carius (3) erhaltene, mit letzterem als identisch betrachtete Körper, welcher sich durch Zersetzung eines aus Amylen und unterchlorigs. Säure entstehenden Chlorhydrins bildet, als das wahre Amylenoxyd *(Trimethyläthylenoxyd)* $O=[-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-]$ heraus. Zur Darstellung desselben setzte Er zu gut und beständig mit Eiswasser gekühltem Trimethyläthylen unter beständigem Schütteln eine Lösung von unterchloriger Säure, entfernte den Ueberschufs der letzteren sodann aus dem klaren Product zunächst durch Hinzufügen von Natriumdisulfit, sodann trocknem Kaliumcarbonat bis zur erfolgten Abscheidung der Oelschicht und destillirte endlich unter Zusatz von festem Alkali ab. Das fractionirte Trimethyläthylenoxyd stellt eine farblose, bewegliche, bei 75 bis 76° siedende Flüssigkeit vor vom spec. Gewicht 0,8293 bei 0°, die mit Natriumdisulfit eine Verbindung nicht einzugehen vermag. Die Dampfdichte entsprach der Formel $C_5H_{10}O$. Mit *Wasser* (dem dreifachen Vol.) vereinigt sich der Aether direct zu dem bekannten Trimethyläthylenglycol (Isoamylenglycol). — In analoger Weise wurden dargestellt : *Isopropyläthylenoxyd* $O=[-CH(C_3H_7)-CH_2-]$ vom Siedepunkt 82° aus Isopropyläthylen (3), welches dem Trimethylenoxyd sich sonst analog, indefs derart verschieden verhält, dafs es mit Wasser sich erst nach 50- bis 60stündigem Erhitzen auf 100° zu dem entsprechenden Glycol vereinigt; *Methyläthyläthylenoxyd* $O=[-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)-]$ vom Siede-

(1) JB. f. 1860, 450 f. — (2) JB. f. 1874, 581; f. 1876, 492. — (3) JB. f. 1877, 363, 364.

punkt 80° aus *Methyläthyläthylen* (aus dem Jodür des secundären Methylpropylcarbinols), welcher Aether ebenfalls nur bei andauerndem Erhitzen auf 100° mit Wasser zu dem symmetrischen *Amylenglycol* (Siedepunkt 187 bis 188°) sich umwandelt; *Isobutylenoxyd* $O=[-C(CH_3)_2-CH_2-]$ vom Siedepunkte 51 bis 52°, aus dem *Chlorhydrin* des *Isobutylenglycols* (1); es zeigt das spec. Gewicht 0,8311 bei 0° und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Isobutylenglycol über; *Dimethyläthylenoxyd* $O=[-CH(CH_3)-CH(CH_3)-]$ aus „symmetrischem" Butylen (Pseudobutylen) (2), welcher letztere nach Butlerow (3) mittelst verdünnter Schwefelsäure von verunreinigendem Isobutylen getrennt war, vom Siedepunkte 56 bis 57°, das dem isomeren Isobutylenoxyd entspricht, aber langsamer als dieses in das zugehörige Glycol sich verwandelt; *Methylpropyläthylenoxyd* $O=[-CH(C_3H_7)-CH(C_3H_7)-]$ vom Siedepunkte 109 bis 110° aus dem Hexylen des Mannits (4), welcher Aether erst bei andauerndem Erwärmen im Rohr auf 100 bis 110° ins entsprechende Glycol übergeht. Endlich wurde noch *Tetramethyläthylen* $(CH_3)_2=C=C(CH_3)_2$ und durch dieses das unten beschriebene Tetramethyläthylenoxyd dargestellt; ersteres läfst sich mittelst Wischnegradsky's (5) *Trimethyläthylen* (aus dem käuflichen Amylen durch Ausscheiden aus dem von der Schwefelsäure aufgenommenen Theile bereitet) derart gewinnen, dafs man dasselbe mit Methyljodid in Gegenwart von Bleiglätte (6) erhitzt. Die hierbei entstehenden zwei Kohlenwasserstoffe (das in Rede stehende Tetramethyläthylen sowie ein *Heptylen* vom Siedepunkt 78 bis 80°) lassen sich auf die Art trennen, dafs man sie mit rauchender Salzsäure in Chlorüre überführt und diese fractionirt. Die niedriger siedende (112°) flüssige Verbindung stellt das *Chlorhydrat* des Tetramethyläthylens, die höher siedende feste (Schmelzpunkt 130°) dasjenige des Heptylens vor; jenes liefert nach der Zersetzung mit alkoholischem Kali reines *Tetramethyläthylen*, das bei 73° siedet und mit Brom ein bei 140° schmel-

(1) Butlerow, Chlorhydrin des Pseudobutylens JB. f. 1867, 579. — (2) JB. f. 1880, 487. — (3) JB. f. 1876, 345. — (4) JB. f. 1874, 358. — (5) JB. f. 1877, 363, 364. — (6) JB. f. 1878, 366.

zendes (?) *Bromür* giebt (das feste Heptylenchlorhydrat gab mit Kali das obige Heptylen vom Siedepunkt 78 bis 80°, welches mit dem von Butlerow (1) aus Pentamethyläthyljodid dargestellten sich identisch erwies: es ist daher als *Methylbutyläthylen* aufzufassen). — Zur Darstellung des *Tetramethyläthylenoxyds* wurde zum Tetramethyläthylen nach dem Verdünnen mit Aether unterchlorige Säure allmählich hinzugefügt derart, dafs ein Ueberschufs derselben (nach der Berechnung) nicht auftreten konnte. Auf die Weise entstand *Pinakolinchlorhydrin* der Formel [Cl, $(CH_3)_2$]≡C–C≡[$(CH_3)_2$, OH] sowie vom Schmelzpunkt 55°. Nur beim Destilliren über festem Kali nach Hinzufügen von sehr wenig Wasser (conc. Kalilauge bildete Pinakonhydrat) entstand aus diesem Chlorhydrin *Tetramethyläthylenoxyd* O=[–$C(CH_3)_2$–$C(CH_3)_2$–], das bei 95 bis 96° siedete und mit Wasser sich leicht in das zugehörige Glycol verwandelte. — Durch obige, in allen Fällen für die besprochenen Oxyde (Aether) erwiesene Eigenthümlichkeit, mit Wasser direct in die entsprechenden Glycole überzugehen, unterscheiden sich diese scharf von den isomeren *Aldehyden*.

Im Anschlufs an die Arbeiten von Perkin (2) über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des *Aethers* hat Legler (3) constatirt, dafs die schon von Davy 1816 dabei beobachtete, später namentlich von Schönbein (4) studirte *Aether-* oder *Lampensäure* keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge, wesentlich von Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd und Acetal, namentlich aber von *Formaldehyd* sei. Daneben entsteht aber eine *Verbindung* der Formel $C_{11}H_{33}O_{21}$, über deren Constitution bis jetzt nichts entschieden wurde. Zu ihrer Darstellung diente ein im Originale näher beschriebener Apparat, der im Wesentlichen aus zwei Schalen bestand, in deren kleinere, die innerhalb der größeren sich befand, der Aether mittelst eines glühenden aufrecht gestellten dünnen Platinblechs unvollständig verbrannt wurde. Ueber dem Schälchen mit Aether hing ein umgekehrter,

(1) JB. f. 1875, 286. — (2) JB. f. 1882, 118 f. — (3) Ann. Chem. 217, 381. — (4) In den JB. nicht übergegangen.

nicht ganz, aber fast auf ersterem aufliegender Trichter, der oben mit einer abgesprengten, als Kühler dienenden Flasche verbunden war. Aus dem Trichterrohr traten die Verbrennungsproducte in ein paar kleine, unter sich verbundene Kölbchen. Mit einem Aspirator wird der zur Verbrennung dienende Luftstrom erzeugt. Das erhaltene Product, eine wasserhelle Flüssigkeit, scheidet nach dem Hinstellen im Exsiccator allmählich den neuen Körper in Krystallen aus (nach P. Groth rhombische Prismen), die in den gebräuchlichen Mitteln löslich sind und bei etwa 51° schmelzen. Jodkalium wird von ihm unter Abscheidung von Jod zerlegt; Bleioxyd entbindet aus der Lösung Knallgas.

N. Menschutkin (1) hat Seine (2) letzteren Untersuchungen über die *Aetherificirung* von *Alkoholen* und *Säuren* zu einer gröſseren Abhandlung vereinigt. Nachzutragen bleiben nur ein paar Daten für *Monochloressigsäure* und *m-Mononitrobenzoësäure* sowie *Mellithsäure* (3), welche sämmtlich mit Isobutylalkohol ätherificirt wurden:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Mellithsäure	49,19	?
Monochloressigsäure	64,42	?
m-Mononitrobenzoësäure	24,76	72,28.

Auch die am Schlusse der Abhandlung zusammengestellten allgemeinen Folgerungen wurden bereits an geeigneter Stelle erwähnt.

V. Meyer (4) hat unter dem Titel: „zur Kenntniſs der Thiophen- und Pyrrolgruppe" lediglich Derivate des ersteren Körpers beschrieben (5). Er faſst das *Thiophen* C_4H_4S (6) auf als eine dem Benzol ähnlich (nach der Kekulé'schen Hypothese) constituirte Verbindung derart, daſs der Ausfall von zwei Acetylengruppen durch ein Schwefelatom structurmäſsig gedeckt ist : S=[-CH=CH-CH=CH-]. In der That gelang es

(1) Ann. chim. phys. (5) **30**, 81 bis 144. — (2) JB. f. 1881, 15 ff., 655; f. 1882, 21 bis 25, 798 f. — (3) JB. f. 1872, 335 f. — (4) Ber. 1883, 2968. — (5) die Besprechung dieser Abhandlung ist daher zu Alkoholen (Sulfiden) gestellt worden *(F.)*. — (6) Dieser JB. : technische Chemie.

Ihm, Derivate des Thiophens sowie *Condensationsproducte* ähnlich denen des Benzols zu erhalten. Was diese letzteren betrifft, so stellten auf Seine Veranlassung A. Peter und A. Comey mittelst Chloral bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure das *Thiophenchloral* $(C_4H_3S)_2=CH-CCl_3$ (einen gut krystallisirenden Körper) dar; mittelst Methylal das *Dithiënylmethan*, eine den Diphenylmethan äufserlich gleichende Verbindung, die mit Isatin und Schwefelsäure beim Erhitzen schön blaues *Indophenin* (1) bildet. Diese Reaction ist übrigens für sämmtliche Thiophenderivate charakteristisch. — Erhitzt man Thiophen unter Hinzufügung von Chloraluminium mit Halogenverbindungen (2), so erhält man die entsprechenden Derivate (Thiënylverbindungen), von welchen bis jetzt untersucht wurden : *Phenylthiënylketon*, $C_6H_5-CO-C_4H_3S$, ein gut krystallisirender Körper, der mit Hydroxylamin in eine *Isonitrosoverbindung* $C_6H_5-C(NOH)-C_4H_3S$, übergeht und der beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzoësäure neben Thiophen zerfällt. — V. Meyer und Kreis untersuchten ferner das *Methylthiophen* des Steinkohlentheers (3) genauer. Obschon es nicht gelang, dieses selbst zu isoliren, konnten Sie doch aus einem technischen, von Caro dargestellten Präparat, das aus einer gröfseren Menge „Reinigungsschwefelsäure" (durch Ueberführung ins Bleisalz und Destillation des letzteren mit Salmiak) gewonnen war, *Dibrommethylthiophen* $C_4HBr_2S-CH_3$ nach dem für Bromthiophen angegebenen Verfahren bereiten. Dasselbe zeigt ein bei 227 bis 229° siedendes Oel. — *Thiophensulfosäure* und *Thiophensulfinsäure* $C_4H_5S-SO_2H$ sind ferner von Weitz untersucht, aber bis jetzt nicht näher beschrieben worden. — Vermischt man Lösungen von *Phenylglyoxylsäure* und Thiophen in Eisessig vorsichtig mit conc. Schwefelsäure und giefst später die Masse in Wasser, so fallen schön rothe Flocken aus, welche nach dem Waschen und Trocknen durch Constam als eine Verbindung der Formel $C_{12}H_8NO_2$ erkannt wurden, nach fol-

(1) JB. f. 1879, 479; vgl. f. 1882, 408. — (2) JB. f. 1877, 320 f.; vgl. JB. f. 1881, 371. — (3) Dieser JB. : technische Chemie.

gender Gleichung entstanden : C_6H_5–CO–COOH + C_4H_4S = H_2O + $C_{12}H_8SO_2$. Diese ist in Chloroform mit carmoisinrother, in Schwefelsäure mit tief violettrother (beim Erhitzen blauer) Farbe löslich. — *Phenanthrenchinon* endlich giebt sowohl mit Thiophen (grün) als auch mit Methylthiophen (violett) Farbstoffe, deren Untersuchung indefs bis jetzt nicht abgeschlossen wurde. — Endlich theilte V. Meyer einen Versuch mit, wonach durch Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure zu einem Gemisch von *Isatin* und *Pyrrol* in Wasser eine tiefblaue Verbindung sich abscheidet; eine Verbindung, die auch in gleicher Weise aus rohem, pyrrolhaltigem Theeröl sich gewinnen läfst.

W. Tischtschenko (1) studirte die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf *Oxymethylen (Trioxymethylen)*, welches letztere nach Kablukow (2) bereitet war. Rauchende Jodwasserstoffsäure im Ueberschufs bildet damit nach dreistündigem Erwärmen auf 100° *Ameisensäure* neben Methyljodid. Conc. Brom- und Chlorwasserstoffsäure nach 12 bis 15stündigem Erhitzen die gleiche Säure mit den entsprechenden Nebenproducten : Methylbromid und -chlorid.

L. Pratesi (3) erhielt in folgender Weise ein Homologes des *Acetals*, den *Methylendiäthyläther* $CH_2(OC_2H_5)_2$. Man erhält denselben, indem man *Trioxymethylen (Paramethaldehyd)* mit einem Ueberschufs von Aethylalkohol in Gegenwart von etwas conc. Schwefelsäure so lange destillirt, als das Uebergehende sich noch mit Wasser trübt und sodann das ganze Destillat mit Wasser und Chlorcalcium versetzt. Die danach obenauf schwimmende Flüssigkeit kocht man darauf am Rückflufskühler mit Kali und behandelt später mit neuen Mengen des letzteren im Rohr bei 100°, wäscht mit Wasser und trocknet über Chorcalcium. Der reine Körper ist eine zwischen 87 und 88° siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,8504 bei 0°, die bei gewöhnlicher Temperatur reichlicher als in höherer in Wasser löslich ist. Er ist isomer mit dem *Methylacetal* (4).

(1) Ber. 1884, 2286 (Ausz.). — (2) JB. f. 1882, 784. — (3) Gazz. chim. ital. 13, 313. — (4) Wurtz, JB. f. 1856, 595.

G. Bertoni und F. Troffi (1) haben nach dem Vorgange von Bertoni (2) *Salpetrigsäure-Propyl-* resp. *-Isobutyläther* mittelst Amylnitrat bereitet, in übrigens ganz analoger Weise. Jener Aether (3) siedete constant bei 57°, letzterer bei 66 bis 67°; beide besafsen eine gelbe Farbe und stellten bewegliche Flüssigkeiten vor. Beide Alkohole (*Propyl-* resp. *Isobutylalkohol*) wurden mit *Methyl-* sowie *-Aethylalkohol* vergleichsweise auf die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher sie bei der Wechselzersetzung (Nitrification) die Nitrite bildeten. Ausgehend vom Methylalkohol = 100 wurde gefunden : Aethylalkohol = 85, Propylalkohol = 52 und *Isobutylalkohol* = 37. Da die Differenzen dieser Zahlen beinahe = 15 resp. 2 . 15 = 30 sind, so scheint es, als ob für jedes Plus von CH_2 das Molekül Alkohol um die Constante 15 weniger rasch ätherificirt, d. h. in diesem Falle nitrificirt werde. — Dieselben theilten ferner eine Beobachtung mit, wonach sämmtliche Nitrite, vor Allem aber Amyl- und Allylnitrit durch langsames Hineindiffundiren in conc. Schwefelsäure (Monohydrat) bei — 10° und sodann Zusammenbringen mit einem Gemisch dieser Säure und Glycerin während einiger Tage eine Masse geben, die nach dem Aufkochen leuchtende Dämpfe ausstöfst. Verdünnt man danach mit Wasser, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, destillirt die saure Flüssigkeit mit überhitztem Wasserdampf, macht mit Soda alkalisch und destillirt endlich von neuem im Dampfstrom, so läfst sich aus dem Destillat eine *pyridin*artige Base gewinnen.

Gegenüber den Untersuchungen von Duvillier und Buisine (4) stellten E. Duvillier und H. Malbot (5) fest, dafs *Ammoniak* in Gasform wesentlich anders als in methylalkoholischer Lösung gegen *Salpetersäure-Aethyläther* reagire. Läfst man das Gas in den Aether, dem etwa $^1/_{10}$ seines Volums Methylalkohol hinzugefügt wurde, am Rückflufskühler eintreten, so findet unter Erwärmung Absorption desselben statt, aber das

(1) Rev. chim. med. farm. **1**, 473. — (2) JB. f. 1882, 646. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 833 f. — (4) JB. f. 1880, 513. — (5) Compt. rend. **97**, 1437.

Product ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge von Di- und Trimethylamin (Spuren), sowie etwas Monomethylamin und eine größere Quantität von Tetramethylammoniumoxyd neben unverändertem Ammoniak. — Die Amine ließen sich nach dem früher (1) angegebenen Verfahren von einander trennen.

L. Henry (2) unterscheidet in einer eingehenden Betrachtung zwei Arten von *Glycoläthern*, die sich zwar beide vom Trimethylenoxyd $(-CH_2-CH_2-CH_2-)=O$ (3) ableiten, die aber in ihrer Structur derart verschieden sind, daß die einen den Sauerstoff als Bindeglied zwischen zwei entfernteren, die anderen denselben zwischen zwei benachbarten Gruppen besitzen. Die eine Art entspricht in ihrem Verhalten den wahren Aethern (Aethyläther u. s. w.), welche widerstandsfähiger ist gegenüber den gebräuchlichen Reagentien (Chlorwasserstoffsäure, Phosphorpentachlorid) als die andere Art, welche dem Aethylenoxyd in ihrem Verhalten gleichkommt. Zum Studium dieser Unterschiede zog Er die zwei *Hexylenoxyde* in Betracht, von denen das eine von Wurtz (4) sowie Jekyll (5), das andere von Wurtz (6) unter dem Namen *Hexylenoxyd aus Mannit* entdeckt resp. beschrieben wurden. Jenes *(Hexylenpseudoxyd)*, dem Er die Structur $(CH_3-\overset{|}{C}H-CH_2-CH_2-\overset{|}{C}H-CH_3)=O$ giebt, läßt sich nach Wurtz (l. c.) durch Einwirkung von Silberoxyd auf Diallyljodhydrin erhalten, sowie nach Jekyll (l. c.) durch Einwirkung von Wasser auf Diallylsulfosäure; schon hierdurch gleicht es völlig dem Aethyläther; aber auch bildet es mit Halogenwasserstoffsäuren kein Chlorhydrin, sondern nach Jekyll (l. c.) Hexyljodid bei Anwendung von Jodwasserstoff. Phosphorpentachlorid giebt damit nach Henry eigenthümlicher Weise eine *Molekülverbindung* $(C_6H_{12}O)_3 . 2 PCl_5$ bei gewöhnlicher Temperatur, in der Hitze scheint freilich ein Substitutionsproduct sich zu bilden. Das *Hexylenoxyd* aus Mannit ist zu gleicher Zeit mit Henry von Eltekoff untersucht sowie von

(1) Duvillier und Buisine, JB. f. 1881, 410. — (2) Ann. chim. phys. (5) **29**, 543. — (3) Reboul, JB. f. 1874, 337 (Propylenoxyd). — (4) Hexylenpseudoxyd $C_6H_{12}O$ JB. f. 1864,, 514. — (5) JB. f. 1870, 448 f. — (6) JB. f. 1864, 515.

Diesem (1) unter dem Namen *Methylpropyläthylenoxyd* beschrieben worden. Henry erhielt es durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorhydrin (mittelst unterchloriger Säure) des Hexylens aus Mannit (2). Den Siedepunkt dieses Hexylenoxyds fand Er wie Jener bei 110°, das spec. Gewicht bei 13,8° zu 0,8236. Auch die Dampfdichte bestimmte Er (gefunden 3,47, berechnet 3,45). Dieser Körper, dem Henry die Structur $(CH_3-\dot{C}H-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_3)=O$ giebt, vereinigt sich direct mit Halogenwasserstoffsäuren, selbst in wässriger Lösung; mit Phosphorpentachlorid entsteht sogleich bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erwärmung *Hexylenchlorür* $C_6H_{12}Cl_2$. Während endlich dasselbe leicht den *Salpetersäureäther* $C_6H_{12}(NO_3)_2$ bildet, wird das isomere Hexylenpseudoxyd durch Einwirkung von Salpetersäure sogleich oxydirt.

J. Nemirowsky (3) ist es einer vorläufigen Mittheilung zufolge gelungen, den *Kohlensäure-Glycoläther* $CO(OCH_2)_2$ und zwar in folgender Weise zu bereiten. Man läfst bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Chorkohlenoxyd auf *Glycol* (gleiche Mol.) im verschlossenen Rohr etwa einige Stunden hindurch einwirken, wonach der Inhalt desselben homogen geworden ist. Nach dem vorsichtigen Oeffnen des Reactionsgefäfses in einer Kältemischung, wobei Chlorwasserstoff in Strömen entweicht, läfst sich die Masse destilliren und bei 235° ein in der Vorlage zu grofsen weifsen Prismen erstarrendes Destillat sammeln. Diese stellen den neuen Körper vor, der aus heifsem Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet werden kann. Derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger löslich, schmilzt 38,5 bis 39° und destillirt ohne Zersetzung bei 236°.

G. Niederist (4) erhielt beim Kochen (während 18 Stunden) von *Trimethylenbromür* (5) mit Wasser ($3^1/_2$ Liter auf 993 g Bromür) am Rückflufskühler ohne irgend welche Nebenproducte *Trimethylenglycol* (normales *Propylglycol*) (6) vom

(1) Dieser JB. S. 848. — (2) JB. f. 1874, 353. — (3) J. pr. Chem. (2) **28**, 439. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 1132 bis 1143. — (5) JB. f. 1879, 385. — (6) Reboul, JB. f. 1874, 336.

Siedepunkte 214,5 bis 215,5°, welches sich aus dem eingedickten Rohproduct durch Alkohol ausziehen läfst. Der Körper erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer seideglänzenden Krystallmasse, die indefs alsbald wieder zerfliefst. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur reagirt Trimethylenbromür mit trocknem Ammoniakgas und zwar ziemlich energisch, wenn man dieses in die alkoholische (3 Vol.) Lösung bis zur Sättigung einleitet. Man operirt, um Explosionen zu vermeiden, in kleinen Antheilen in verschlossenen Röhren, die man etwa eine Woche hindurch bei Seite stellt. Danach wird vom abgeschiedenen Bromammonium die Masse durch Filtration befreit und das Filtrat, welches durch Kali eine ölige, zu einer breiartigen Substanz erstarrende Base abscheidet, direct zur Gewinnung von dieser mit Bromwasserstoffsäure und überschüssigem Bromcadmium versetzt, wodurch man ein öliges, unten näher zu beschreibendes *Bromcadmiumdoppelsalz* erhält. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit giebt endlich mit Goldbromid eine gleichfalls unten näher definirte Fällung. Aufser diesen Producten findet sich in den Röhren eine amorphe an den Wänden haftende, gallertartige, in Wasser und anderen gebräuchlichen Mitteln unlösliche Substanz vor. Letztere zeigt nach dem Auskochen mit Wasser eine auch von Säuren nicht aufzunehmende voluminöse Gallerte, die bromhaltig ist und vom Brom durch Kochen mit Kalilauge getrennt werden kann. Danach stellt der getrocknete Körper eine weifse hornartige Masse der Formel $(C_8H_6)_{16}N_{15}H_{13}$ vor, die stark hygroskopisch ist und mit Wasser zum zwanzigfachen Volum etwa anschwillt. Er schmilzt im Vacuum bei etwa 260° unter Zersetzung, wobei Ammoniak, Methylamin und anscheinend auch Pyridinbasen entweichen. — Für den bromhaltigen Körper wurde die Formel $C_{48}H_{120}N_{15}Br_{11}$ abgeleitet. Das oben erwähnte *Cadmiumsalz* zeigte die Zusammensetzung $C_{16}H_{43}N_4Br_6Cd$; das ölige Rohproduct läfst sich durch häufig wiederholtes Auflösen in heifsem Wasser und Wiederausfällen nach dem Erkalten durch Bromwasserstoffsäure sowie schliefslich Waschen mit Alkohol, in dem es völlig unlöslich ist, reinigen. Unter diesem erhärtet es all-

mählich zu einer weifsen porcellanartigen, sehr hygroskopischen Substanz, die an der Luft zu öligen Tropfen zerfliefst. Erwärmt man dieselbe längere Zeit auf 100°, so verliert sie die Fähigkeit, in heifsem Wasser sich zu lösen; sie quillt nur damit auf. Das Goldbromidsalz : *Tetratrimethylenpentaminbromhydrat-Goldbromid* endlich, dem die Formel $C_{12}H_{35}N_5Au_4Br_{16}$ zukommt, mufs aus dem Filtrat vom Cadmiumsalz, zweckmäfsig nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, mit Goldbromid gefällt werden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum stellt es eine granatrothe durchsichtige spröde Masse vor, die in heifsem Wasser leicht löslich ist, aber nach längerem Erhitzen damit metallisches Gold abscheidet. Durch Schwefelwasserstoff erhält man daraus *Tetramethylenpentaminbromhydrat* $C_{12}H_{35}N_5Br_4$, welches aus der conc. wässerigen Lösung mittelst Alkohol zu fällen ist. Es zeigt rein weifse, zerfliefsliche Flocken, aus welchen durch Kalilauge die freie Base abgeschieden werden kann. Diese wurde indefs im reinen Zustande nicht gewonnen.

A. de Gramont (1) erhielt durch Einwirkung von Aldehyd auf *Isopropylglycol* (2) im Oelbade (im Rohr) bei 170° *Propylenacetal*, folgender Gleichung gemäfs : $CH_3CHO + CH_3-CHOH-CH_2OH = H_2O + CH_3-CH=[-O-CH(CH_3)-CH_2-O-]$. Vom Rohproduct wird das zwischen 75 und 110° Destillirende über Chlorcalcium gestellt, sodann rectificirt, wodurch man das neue Acetal von der Formel $CH_3-CH=[-O-CH(CH_3)-CH_2-O-]$, dem Siedepunkte 93° sowie als farblose lichtbrechende, wenig in Wasser lösliche und darin untersinkende Flüssigkeit erhält. Die Dampfdichte wurde bestimmt zu 3,8 (berechnet 3,52). Durch Verseifen dieses Propylenacetals erhält man Aldehyd und Isopropylglycol zurück.

D. Bizzarri und G. Campani (3) versuchten ohne Erfolg, durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung von *Glycerin* zur Tartronsäure und einer alkalischen Lösung von Erythrit zur Weinsäure zu gelangen; aufser Kohlensäure wurden im

(1) Compt. rend. **97**, 173. — (2) JB. f. 1878, 524. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 490.

ersteren Falle nur Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, im zweiten Spuren von Oxalsäure nachgewiesen.

W. R. Dunstan (1) hat die im vorigen Bericht (2) angeführte Untersuchung über das Verhalten von *Glycerin* und anderer polyatomiger *Alkohole* gegen Borax (3) weiter ausgeführt. Er nimmt die Existenz von *Borsäureäthern* für jene Alkohole an, ohne jedoch diese Annahme mit analytischen Zahlen resp. durch eingehendes Studium der erhaltenen Verbindungen zu erhärten.

V. H. Veley (4) erhielt ein (wahrscheinlich *isomeres*) *Glycerinmonobromhydrin* $C_3H_7BrO_2$ vom Siedepunkte 160° unter 60 mm Druck, als Er trocknes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung in Glycerin leitete, welches letztere einige Monate hindurch über Schwefelsäure gestanden hatte. Das Rohproduct wäscht man mit conc. Kalilauge, wonach es unter reducirtem Druck zu rectificiren ist. Im Uebrigen ist der Körper ein neutrales Oel, das bei — 15° nicht erstarrt, einen schwach aromatischen Geruch besitzt, nicht in Wasser und leicht löslich in Aether ist. Sein spec. Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°) beträgt 1,717. Mittelst Chromsäure wird das Bromhydrin in Monobromessigsäure, durch Natriumamalgam in Acroleïn übergeführt.

C. L. Bloxam (5) bewirkte nach folgenden Methoden eine Umwandlung von *Nitroglycerin* in *Glycerin*. 1) Nitroglycerin wurde in Methylalkohol aufgelöst und sodann mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat geschüttelt, wodurch Schwefel ausfiel und das Glycerin regenerirt wurde. 2) Auch eine wässerige Lösung von käuflichem Einfach-Schwefelkalium bewirkte die gleiche Verwandlung; ebenso 3) gelbes Schwefelammonium. Im letzteren Falle ist die Masse zu verdampfen und das Glycerin mittelst Alkohol auszuziehen resp. zur Reactionsmasse Bleicarbonat nebst wenig -acetat hinzuzufügen.

(1) Pharm. J. Trans. (3) **14**, 41. — (2) JB. f. 1882, 647. — (3) Vgl. Klein, JB. f. 1878, 517. — (4) Chem. News. **47**, 29. — (5) Chem. News. **47**, 169.

Diese Einwirkung geht unter Bildung von Ammoniumnitrit vor sich : $C_3H_5(NO_3)_3 + 3NH_4SH = C_3H_5(OH)_3 + 3NH_4NO_2 + S_3$. 4) Können auch Schwefelblumen und gelöschter Kalk zur Reduction des Nitroglycerins dienen; erstere beiden Körper kocht man zunächst mit Wasser bis zur orangefarbenen Lösung, zu welcher man nunmehr das Glycerin hinzubringt, wonach unter Schütteln die Einwirkung rasch erfolgt. Vom ausgeschiedenen Schwefel ist abzufiltriren.

Auf Grund einer (in den Jahresbericht nicht übergegangenen) älteren Beobachtung von Crum Brown hat O. Masson (1) die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf *Glycerin* zum Gegenstand eines genaueren Studiums gemacht. Man operirt unter Abkühlen und derart, dafs man das Gas mittelst Ueberleiten über Chlorcalcium trocknet; die Reaction ist beendet, sobald die Flüssigkeit durch Gelb und Braun eine dunkelgrüne Farbe angenommen und sodann in zwei Schichten sich gesondert hat. Die gröfsere derselben enthält das Hauptproduct, während die kleinere, welche sogleich davon abzutrennen ist, wesentlich aus einer Auflösung von Salpetrigsäure und Oxydationsproducten des Glycerins in Wasser besteht (diese Schicht befindet sich bald oben, bald unten im Operationsgefäfs). Das Hauptproduct, *Salpetrigsäure-Glycerinäther*, $C_3H_5(NO_2)_3$, wurde in völlig reinem Zustande allerdings nicht erhalten; doch läfst sich nach folgender Methode die Substanz ziemlich rein gewinnen. Man leitet durch die im Destillirkolben befindliche Masse einen Strom von völlig trocknem Wasserstoff, bis (unter Entweichen von rothen Dämpfen) dieselbe eine bernsteingelbe Farbe angenommen hat, erwärmt sodann unter fortdauerndem Zuleiten des Gases auf dem Wasserbade, bis Destillation stattfindet, welche solange fortzuführen ist, bis im Rückstande eine farblose klebrige Masse verbleibt. In gleicher Art wird endlich noch zwei- bis dreimal destillirt. Das so bereitete Glycerinnitrit ist eine bewegliche, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe und stechendem Geruch,

(1) Ber. 1883, 1697; Chem. Soc. J. 43, 348.

die um 150° unter Zersetzung siedet, aber mittelst obigen Verfahrens schon unterhalb 100° zu destilliren ist. Das spec. Gewicht bei 10° (bezogen auf Wasser von 15°) ist 1,291; der Körper verbrennt mit weifslicher Flamme, explodirt unter dem Hammer nicht und besitzt eine bleichende Wirkung auf die Haut. In Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig (mit grüner Farbe) ist er löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; durch trocknen Schwefelwasserstoff wird er reducirt, durch Kaliumcarbonat tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kaliumnitrit. Auch andere Reagentien wirken auf die Verbindung reducirend beziehungsweise oxydirend; Wasser bildet, namentlich beim Erwärmen, anscheinend Glycerin zurück; an der Luft wird er allmählich total oxydirt unter Entstehung von Oxalsäure.

A. Gorboff und A. Kefsler (1) erhielten bei der Einwirkung von *Jodoform* auf *Natriumisobutylat* wesentlich *β-Dimethylacrylsäure* (2), deren Siedepunkt Sie zu 195° bestimmten. Zur Reaction bringt man gepulvertes Jodoform in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben und giefst das Butylat (aus 20 Thln. *Isobutylalkohol* und 1 Thl. Natrium bereitet), welches vorher auf etwa 75° erhitzt wurde, allmählich hinzu. Man läfst das Sieden des Gemisches, welches ohne Wärmezufuhr eintritt, so lange währen, bis die Masse selbst nach minutenlangem Kochen eine anhaltend alkalische Reaction zeigt, giefst danach in Wasser, hebt die obere alkoholische Schicht (welche Jodmethylen enthält) ab und dampft die untere ein. Der Rückstand wird sodann nach dem Auflösen in Wasser mit Weinsäure destillirt, das saure Destillat mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, eingedampft, das Salz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zersetzt und das sich abscheidende Oel über geglühtem Glaubersalz getrocknet. Die danach ausfallenden Krystalle werden abgeprefst und aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

A. Wurtz (3) hat einige nähere Angaben über das

(1) Melanges phys. chim. du N. Petersb. Acad. Bull. 12, 21. — (2) JB. f. 1878, 717; f. 1879, 644. — (3) Compt. rend. 97, 473.

Butylenglycol (1), welches Er jetzt *β-Butylglycol* nennt, gemacht. Man operirt besser mit 1- statt 5procentigem Natriumamalgam (wie früher angegeben) und zwar in verdünnter kalter Lösung unter fortwährendem schwachem Ansäuern. Das, etwas harzartige Materie enthaltende, Rohproduct wird nach dem Neutralisiren im Vacuum destillirt, wonach eine ölige Schicht (im Rückstande?) sich absondert und zwar oberhalb einer salzhaltigen. Von dieser ist das Oel zu trennen und sodann zu rectificiren, anfangs im Vacuum, später unter Atmosphärendruck. Der Siedepunkt des völlig reinen Products liegt nach Ihm nunmehr bei 207 bis 208° (corrigirt) unter dem Druck von 769 mm; die Dichte bei 0° beträgt 1,0259; durch Phosphorchlorid wird es in ein bei 130 bis 135° siedendes *Chlorid* übergeführt. *Essigsäure-β-Butylglycoläther* $C_4H_8(OC_2H_3O)_2$ läfst sich leicht mittelst Erhitzen aus dem Butylglycol und 6 bis 8 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° erhalten. Zur Reindarstellung wird im Vacuum bis 80° abdestillirt, zum Rückstande Wasser hinzugefügt, nach einigem Stehen decantirt, getrocknet und destillirt. Man erhält danach den Aether vom Siedepunkte 206,5 bis 208,5° (unter einem Drucke von 764 mm) als farblose neutrale, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und die Dichte 1,055 bei 0° besitzt. Mit sehr conc. Jodwasserstoffsäure im grofsem Ueberschufs auf dem Wasserbade entsteht aus dem β-Butylglycol das *Butylenjodür* $C_4H_8J_2$, eine bei 115 bis 116° unter 1 mm Druck destillirende Flüssigkeit.

Im Anschlufs an die Untersuchungen von Schtscherbakow (2) liefs W. Markownikow (3) *Zinkpropyl* auf *Acetylchlorid* in gewöhnlicher Weise reagiren. Auch hier entstand nicht, wie erwartet werden konnte, ein tertiärer, sondern ein secundärer Alkohol : *Methylpropylcarbinol* $(CH_3, C_3H_7)=CH-OH$ vom Siedepunkte 118,5° (4). Zur Darstellung des letzteren wird das Einwirkungsproduct nach Ablauf einiger Monate mit Eis und Wasser zersetzt, wobei Propylen entwich, mittelst

(1) JB. f. 1873, 474; vgl. auch JB. f. 1876, 346 (Butylglycol). — (2) JB. f. 1880, 890. — (3) Ber. 1883, 2284 (Ausz.). — (4) JB. f. 1876, 346.

Wasserdämpfen destillirt, mit einer conc. Lösung von saurem schwefligs. Natrium ausgezogen und endlich der Rückstand fractionirt. Die betreffende Umsetzungsgleichung ist folgende: $(CH_3, C_3H_7)=C=(C_3H_7, OZnC_3H_7) + 2H_2O = (CH_3, C_3H_7)=CHOH + C_3H_6 + C_3H_8 + Zn(OH)_2$; im ersten Stadium der Einwirkung entsteht neben der Zinkpropylverbindung, ähnlichen Umsetzungen analog, Methylpropylketon.

J. Frentzel (1) stellte einige Derivate des normalen *Hexylalkohols* (2) dar. Zur Bereitung des letzteren wählte Er *Ricinusöl*, welches Er durch trockne Destillation neben Undecylensäure in *Oenanthol* verwandelte, das durch Oxydation in Oenanthylsäure, sodann in Hexylamin nach Hofmann (3) und endlich in Hexylalkohol, wesentlich nach Linnemann (4) überzuführen war. Die Umwandlung in Amin geschah derart, dafs das önanthyls. Ammon 5 bis 6 Stunden hindurch im Rohr auf 230 bis 250° erwärmt und das entstandene Amid (1 Mol.) danach mit Brom (1 Mol.) in alkalischer Lösung (4 Mol. Alkali in 5 procentiger Lösung) behandelt wurde. Die Linnemann'sche Methode erfuhr eine Abänderung dahin, dafs gar keine Säure in Anwendung kam, sondern das von der mit Silberlösung versetzten Auflösung des Aminchlorhydrats abfliefsende Filtrat direct aus einer Retorte destillirt wurde. Das auf die Weise mit den Wasserdämpfen übergehende Oel mufs noch zur Reinigung mit Salzsäure (direct innerhalb der Vorlage) versetzt und sodann fractionirt werden. Danach erhält man eine zwischen 150 und 160° siedende Fraction, welche zur Entwässerung auf dem Wasserbade mit Baryumoxyd längere Zeit zusammenkam. Hiernach destillirte der (reine) Alkohol constant bei 155° (157,3° corrigirt), sein spec. Gewicht betrug 0,813 bei 17°; innerhalb eines Gemisches von fester Kohlensäure und Aether erstarrte er zu einer amorphen Masse. (Ausbeute 40 bis 50 Proc.) *Ameisensäure-Hexyläther* $HCO-OC_6H_{13}$ (aus den

(1) Ber. 1888, 748. — (2) Franchimont und Zincke, JB. f. 1871, 420; Lieben und Janeček, JB. f. 1877, 534. — (3) JB. f. 1882, 469 f. — (4) JB. f. 1867, 534.

Componenten durch Erhitzen im Rohr auf 100° erhalten) ist ein farbloses, leicht flüchtiges, nach Aepfeln riechendes Liquidum vom Siedepunkt 146° und dem spec. Gewicht 0,8495 bei 17°. *Benzoësäure-Hexyläther* C_6H_5–CO–OC_6H_{13} gewinnt man mittelst *Natriumhexylalkoholat* (einer weißen, an der Luft zerfließlichen Masse) und Benzoylchlorid. Nach dem Behandeln mit Kaliumcarbonat sowie Trocknen über Chlorcalcium zeigt der neue Aether den Siedepunkt 272°, das spec. Gewicht 0,99846 bei 17° und deutlichen Aepfelgeruch. — Das aus dem Hexylalkohol durch Einleiten von trockner Salzsäure beim Siedepunkt des ersteren und bei Gegenwart von Zinkchlorid bereitete *Hexylchlorid* $C_6H_{13}Cl$ kochte gegen 130°. Aus dem Hexylamin (1) wurden endlich noch folgende Verbindungen erhalten : *hexylsulfocarbamins. Hexylamin*, C_6H_{13}–NH–CSSH . $C_6H_{13}NH_2$, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, ein weißer, strahlig krystallinischer Körper, aus welchem durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentbindung *Dihexylsulfoharnstoff* $CS(NHC_6H_{13})_2$ sich gewinnen ließs. Dieser zeigt nach dem Umkrystallisiren weiße glänzende, bei 40° schmelzende Blättchen. Läßt man auf das hexylsulfocarbamins. Hexylamin Kupfersulfat einwirken und destillirt das Product später mit Wasserdampf, so erhält man aus dem anfangs entstandenen *hexylsulfocarbamins. Kupfer* $(C_6H_{13}NH–CSS)_2Cu$ nach folgender Gleichung *Hexylsenföl* $CS=NC_6H_{13}$: $(C_6H_{13}NH–CSS)_2Cu = CuS + H_2S + 2\,CSNC_6H_{13}$. Letzteres siedet bei 212° (758 mm Bar.), besitzt einen an Rettig erinnernden Senfölgeruch und verwandelt sich durch alkoholisches Ammoniak in *Monohexylsulfoharnstoff* NH_2–CS–NHC_6H_{13}. Dieser krystallisirt aus Alkohol in weißen fettglänzenden, bei 83° schmelzenden Blättchen.

Bei der Darstellung des *Allyldimethylcarbinols* (2) erhielt W. Dieff (3) mehrmals ein Nebenproduct vom Siedepunkte gegen 175°, das nach eingehender Untersuchung und Bestim-

(1) JB. f. 1882, 470. — (2) JB. f. 1876, 351; f. 1877, 535. — (3) J. pr. Chem. (2) **27**, 364; Ber. 1883, 960 (Ausz.); Bull. soc. chim. (2) **40**, 184 (Corresp.).

mung der Dampfdichte die Zusammensetzung $C_9H_{18}O$ aufwies. Da das Lichtbrechungsvermögen der Substanz auf eine sogenannte Doppelbindung (1) in derselben deutete, so wurde ihr Verhalten gegen Brom studirt, von welchem sie in ätherischer Lösung reichlich unter Bildung wahrscheinlich des Körpers $C_9H_{18}OBr_2$ absorbirte, welcher letztere im reinen Zustande übrigens keineswegs sich erhalten liefs. Auch mit Phosphorpentachlorid erhielt Er keine glatten Resultate; es entstand ein nur annähernd auf $C_9H_{17}Cl$ stimmendes, zwischen 175 und 185° siedendes Oel; ebensowenig gelang es, mittelst Essigsäureanhydrid ein bestimmtes Reactionsproduct zu erhalten und auch Oxydation mit Permanganat oder Chromsäure führte nicht zum Ziele. Indefs liefs sich der Körper synthetisch durch Einwirkung eines Gemisches von *Allyljodid* (1 Mol.) und *Isopropyljodid* (1 Mol.) auf *Aceton* (2 Mol.) in Gegenwart von Zink und zwar neben Allyldimethylcarbinol gewinnen. Ferner zeigte es sich, dafs auch aus letzterem (30 g) mit Isopropyljodid (50 g), wenn dieses Gemisch zu getrocknetem Zink getröpfelt und danach 24 Stunden hingestellt wurde, das Product $C_9H_{18}O$ entstand. — Nach Obigem scheint es daher, dafs der in Rede stehende Körper ein ungesättigter einwerthiger Alkohol sei, der wahrscheinlich nach folgender Gleichung aus Allyldimethylcarbinol sich bildet: $C_6H_{11}OH + C_3H_7J = C_6H_{10}(C_3H_7)OH + HJ$. — Auch M. Putochin (2), welcher sich mit ähnlichen Untersuchungen befafste, fand wie Diëff einen Körper der Formel $C_9H_{18}O$ beim Fractioniren des rohen Allyldimethylcarbinols auf. Den Siedepunkt desselben bestimmt Er zu 174° und glaubt Er, dafs derselbe ein *Allyldimethylpropylcarbinol* $(CH_3)CH{=}CH{-}CH_2{-}C(CH_3)_2OH$ vorstelle.

A. Geuther (3) hält eine Substanz der Formel $C_{12}H_{18}O_7$ $(= 2C_6H_{14}O_6 - 5H_2O)$, die Er als Absatz in einer käuflichen Buttersäure auffand, für einen Abkömmling des *Mannits*. Für dieselbe wurde übrigens bis jetzt nur die empirische Formel

(1) Vgl. Brühl, JB. f. 1880, 180 ff. und f. 1881, 1110. — (2) Ber. 1883, 2285 (Ausz.). — (3) Ann. Chem. 221, 59.

und aufserdem festgestellt, dafs sie eine feste, gummiähnliche Masse sei, welche weder mit verdünnten Säuren noch Speichel in Zucker zu verwandeln sei.

Nach F. Krafft (1) gewinnt man allgemein eine Reihe höherer *Alkohole der Fettreihe* durch Behandeln der entsprechenden *Aldehyde* mit Zinkstaub und Eisessig, Rectificiren und Zersetzen der so erhaltenen Essigäther. Die Aldehyde selbst lassen sich zweckmäfsig durch Zersetzen der Baryumsalze (1 Thl.) der entsprechenden Säuren mit ameisens. Baryum (2 Thle.) darstellen und unterwirft man zu dem Ende das innige Gemisch der Ingredienzen aus flachen Retorten bei einem Druck von 8 bis 15 mm der trocknen Destillation. Danach löst man zur Reduction den rohen oder auch (unter speciellen Umständen) rectificirten Aldehyd in 10 Thln. Eisessig, fügt 3 bis 4 Thle. Zinkstaub hinzu, erhitzt eine bis zwei Wochen hindurch zum gelinden Sieden, giefst vom Zinksalz ab, fällt durch Wasser den Essigester aus und rectificirt letzteren nach der üblichen Reinigung. Der so aus der gewöhnlichen Caprinsäure bereitete *Caprinaldehyd* siedet unter 15 mm bei 106°; der entsprechende *Essigsäure-Decyläther* $C_{12}H_{24}O_2$ ist eine leicht bewegliche, bei 125 bis 126° unter 15 mm siedende, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, aus welcher durch Verseifen leicht der primäre normale *Decylalkohol* $C_{10}H_{22}O$ vom Siedepunkt 119° unter 15 mm erhalten werden kann. Derselbe zeigt im Uebrigen bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, stark lichtbrechendes, intensiv süfslich riechendes Liquidum, das indefs in einer flachen Schale bei niederer Temperatur krystallisirt. Danach schmilzt er bei + 7° und erscheint in glasglänzenden rectangulären Tafeln. Behandelt man den Alkohol mit Phosphorpentachlorid (zum Schlufs im Oelbade bei 200°) und erwärmt das entstandene Chlorid auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali, fällt mit Wasser, wäscht mit Salzsäure und erhitzt endlich mit Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht) und rothem Phosphor im Rohr sechs bis acht Stunden auf 220 bis

(1) Ber. 1883, 1714 bis 1726.

240°, so erhält man normales *Decan* (1). — *Laurinaldehyd* aus Laurinsäure wurde nicht gereinigt resp. beschrieben; der daraus nach Obigem erhaltene *Essigsäure-Dodecyläther* $C_{14}H_{28}O_2$ ist eine feste, unter 15 mm bei 150,5 bis 151,5° siedende Verbindung, welche beim Verseifen den normalen primären *Dodecylalkohol* $C_{12}H_{26}O$ bildet und zwar in Form eines bei 24° schmelzenden, bei 143,5° unter 15 mm siedenden Körpers. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe leicht in großen silberglänzenden Blättern vom spec. Gewicht 0,8309 bei 24°; durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid, alkoholischem Kali und Jodwasserstoff geht er in das normale *Dodecan* (2) über. — Der nicht näher beschriebene *Myristinaldehyd* aus Myristinsäure, welcher sich durch seine relative Beständigkeit auszeichnet, lieferte einen *Essigsäure-Tetradecyläther* $C_{16}H_{32}O_2$, der bei 12 bis 13° schmolz und bei 175,5 bis 176,5° unter 15 mm siedete; aus demselben entstand der normale primäre *Tetradecylalkohol* $C_{14}H_{30}O$ vom Schmelzpunkt 38° sowie Siedepunkt 167° bei 15 mm und dem spec. Gewicht 0,8236 bei 38° (bezogen auf Wasser von 4°). Auch dieser Alkohol gab nach obigem Verfahren das entsprechende Paraffin, normales *Tetradecan* (3). — Der längst bekannte *Cetylalkohol* läfst sich in angegebener Weise aus Palmitinsäure resp. *Palmitinaldehyd* gewinnen; der entsprechende *Essigsäure-Hexadecyläther* $C_{18}H_{36}O_2$ bildet eine grofskrystallinische, bei 22 bis 23° schmelzende, unter 15 mm bei 199,5 bis 200,5° siedende Masse; der Cetylalkohol selbst (normale primäre *Hexadecylalkohol*) schmolz bei 49,5° und siedete unter 15 mm bei 189,5°; das spec. Gewicht beim Schmelzpunkt betrug 0,8185. Er liefs sich nach obiger Weise in das normale *Hexadecan* (4) überführen. — Verwandelt man die Stearinsäure in den (nicht rein dargestellten) *Stearinaldehyd* und reducirt nach obigen Angaben (während 14 Tagen), so gewinnt man *Essigsäure-Octadecyläther* $C_{20}H_{40}O_2$, welche Verbindung bei 31° schmilzt und unter 15 mm bei 222 bis 223° siedet; sie geht beim

(1) JB. f. 1882, 43. — (2) Daselbst. — (3) Daselbst 44; lies dort Tetradecan statt Tetredecan. — (4) Daselbst.

Verseifen in normalen primären *Octadecylalkohol* $C_{18}H_{38}O$ über, der in Alkohol schwer löslich ist und daraus in großen silberglänzenden Blättern krystallisirt. Diese zeigen den Schmelzpunkt 59° sowie den Siedepunkt 210,5° unter 15 mm; das spec. Gewicht bei 59° ist 0,8124. Verarbeitet man den Octadecylalkohol nach Obigem auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff, so erhält man das normale Octadecan (1).

Aromatische Alkohole.

A. Basler (2) beschrieb Condensationsproducte des *p-Mononitrobenzylalkohols*, welchen letzteren (3) Er aus dem Aldehyd mittelst alkoholischen Kali's bereitete, ausgehend von *p-Mononitrozimmtsäure* oder deren Aether. Zu dem Ende werden 96,5 g der freien trocknen Säure in 1300 g englischer Schwefelsäure aufgelöst, sodann allmählich 135 g fein gepulverten Salpeters eingetragen und bei einer Temperatur von 45 bis 55° einwirken lassen. Nach der Operation muß man die Masse sechs Stunden hindurch hinstellen, danach in die zehnfache Menge Schnee oder Eiswasser gießen, den krystallinischen weißgelblichen Niederschlag abcoliren, sechs Stunden hindurch mit dreiprocentiger Sodalösung in Berührung lassen, abermals coliren, den Rückstand gut auswaschen und diesen (den Aldehyd) entweder mit Wasserdampf destilliren, oder aus heißem Wasser umkrystallisiren. (Bei Anwendung des Nitrozimmtsäureäthyläthers sind die Verhältnisse : 110,5 g Aether, 1500 g Schwefelsäure, 151 g Salpeter sowie eine Temperatur von 60 bis 65°.) Man erhält eine Ausbeute von 60 bis 70 Proc. resp. 65 bis 75 Proc. (bei Anwendung des Nitrozimmtsäureäthers). Der so gewonnene *p-Mononitrobenzaldehyd* wird nicht mit alkoholischem, sondern wässerigem Alkali in den Alkohol umgewandelt und zwar trägt man dazu 1 Thl. des ersteren in fein pulverisirtem Zustande

(1) JB. f. 1882, 43. — (2) Ber. 1883, 2714. — (3) JB. f. 1867, 669.

in 5 bis 6 Thle. 15procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur ein. Unter Erwärmen scheidet sich dabei nach kurzer Zeit das eine Spaltungsproduct : p-Nitrobenzoësäure in Blättchen aus, später erfolgt die Abscheidung des Alkohols und läfst man danach noch etwa 12 Stunden hindurch stehen. Endlich wird in wenig Wasser gelöst, mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Nach dieser Methode bereitet erscheint der *p-Mononitrobenzylalkohol* in breiten langen gelblichen Spiefsen vom Schmelzpunkt 92°, die sich am Lichte grünlich färben (Ausbeute 80 bis 90 Proc.). Auch aus *Essigsäure-p-Mononitrobenzyläther* (aus Benzylchlorid durch Acetyliren und Nitriren) läfst sich der Nitrobenzylalkohol auf die Weise erhalten, dafs man 20 Thle. desselben in 40 Thln. heifsen Alkohols löst, unter Umschütteln 35 Thle. einer 15procentigen Natronlauge hinzufügt, nach fünf Minuten rasch abkühlt, den bräunlichen Brei in etwa 200 Thln. Eiswasser giefst und endlich den Niederschlag abcolirt (Ausbeute circa 75 Proc.). — Um eine Condensation des Nitrobenzylalkohols mit *Benzol* zu erzeugen, hat man jenen in völliger Reinheit zu verwenden; man operirt ferner derart, dafs man 1 Thl. desselben in fein gepulvertem Zustande in 20 Thln. reinem Benzol suspendirt, 5 bis 10 Minuten hindurch im Scheidetrichter nach Hinzufügen von 10 Thln. reiner Schwefelsäure schüttelt, die letztere, welche sich dabei bräunlich färbt, in die vierfache Menge Wassers vom Benzol abläfst, die wässerige Lösung wiederholt mit Benzol ausschüttelt und dieses mit dem im Scheidetrichter Zurückgebliebenem destillirt. In dem rückständigen, schwach bräunlich gefärbten Oel ist ein krystallinischer Körper enthalten, den man dadurch gewinnt, dafs man es mit wenig Aether sowie Alkohol versetzt und die Lösung 12 bis 24 Stunden hindurch stehen läfst. Danach scheidet sich der Körper als fein krystallinische, meist röthlich gefärbte Masse ab, welche man aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisiren kann. Hiernach erscheint er in kleinen weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 146° und der Formel eines *Dinitrodibenzylalkohols* $[C_6H_4(NO_2)-CH_2]_2=C_6H_4$.

Dieser löst sich in Alkohol sehr schwer, in heifsem Eisessig leichter, sowie ziemlich leicht in Benzol. Das hiervon sich nach Obigem absondernde, in der ätherisch-alkoholischen Lösung befindliche Oel ist wesentlich *p-Mononitrodiphenylmethan* C_6H_4 (NO_2, CH_2–C_6H_5). Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels läfst sich dasselbe in der Kälte zum Erstarren bringen und ist es aus kaltem Ligroïn resp. freiwillige Verdunstung der Lösung darin umzukrystallisiren. Man erhält dadurch zolllange farblose, bei 31° schmelzende Prismen des neuen Körpers, welche in Wasser kaum, in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich sind. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig lassen sie sich in *p-Mononitrobenzophenon* $C_6H_4(NO_2)$–CO–C_6H_5 überführen, eine aus absolutem Alkohol sich in kleinen weifsen Blättchen abscheidende (aus verdünntem in Nadeln), bei 138° schmelzende Substanz. In Wasser ist dieselbe wenig, in heifsem Alkohol leicht löslich. — Das obige Nitrodiphenylmethan geht durch Zinn und Salzsäure am Rückflufskühler (während 8 bis 10 Stunden) in *p-Monoamidodiphenylmethan* $C_6H_4(NH_2)$–$CH_2C_6H_5$ über, dessen *Zinndoppelsalz* (kleine weifse Blättchen) aus der Rohmasse ausfällt, welches letztere durch Glaswolle abzufiltriren, mit Natronlauge (1 : 3) zu versetzen und mit Aether auszuziehen oder mit Wasserdampf überzutreiben ist. Das so erhaltene freie Amin krystallisirt aus Ligroïn in weifsen, blumenkohlartigen Formen vom Schmelzpunkt 34 bis 35°; an der Luft färbt es sich leicht gelb. Das *chlorwasserstoffs. Salz* zeigt feine farblose, das *schwefels. Salz* kurze concentrisch gruppirte Nadeln; letzteres ist in heifsem Wasser ziemlich schwer, jenes darin leicht löslich. *p-Monooxydiphenylmethan (Benzylphenol)* $C_6H_4(OH)$–$CH_2C_6H_5$ konnte mittelst der schwefels. Amidoverbindung in üblicher Weise durch salpetrige Säure (Kaliumnitrit) gewonnen werden und zwar innerhalb einer Kältemischung nach Hinzufügung von etwas verdünnter Schwefelsäure. Die entstandene Lösung wird nach einigem Stehen durch allmähliches Erwärmen auf höchstens 60° direct in diejenige des Oxyderivats verwandelt, welches mit Aether auszuschütteln, nach dem Verdunsten des letzteren mit etwas Zinn und Salz-

säure zu erhitzen (zur Entfernung der unangegriffenen Amidoverbindung), mit Ligroïn auszuziehen, mit Wasserdampf zu destilliren und endlich aus dem Destillat mittelst Ligroïn zu isoliren ist. Danach erhält man das Benzylphenol in Gestalt zolllanger farbloser feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 81,5°. Im Uebrigen erwies sich dasselbe als identisch mit dem von Paternò (1) erhaltenen (2). — p-Mononitrodiphenylmethan giebt durch Eintragen in rauchende Salpetersäure eine bei 175° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende, nach Moschus riechende Substanz, wahrscheinlich *Isodinitrodiphenylmethan* (3).

Nach Versuchen von H. Orth (4) erhält man *p-Mononitrobenzylnitrat (Salpetersäure-p-Mononitrobenzyläther)* (5) aus p-Nitrobenzylchlorid, wenn man es zu gleichen Mol. mit Silbernitrat zusammenbringt und zwar auf dem Wasserbade so lange, bis anscheinend keine Ausscheidung mehr von Chlorsilber erfolgt. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus und stellt das erhaltene Oel in die Kälte, wonach es allmählich Krystalle der in Rede stehenden Verbindung abscheidet. Diese erwies sich übrigens identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg (6) so benannten *p-Dinitrobenzylalkohol*, wonach also ein solcher Alkohol in Wahrheit nicht existirt.

K. Haushofer (7) maſs das von Plöchl (8) aus Benzoylimidozimmtsäure dargestellte polymere *Phenyläthylenoxyd*, C_8H_8O, welches aus jener durch Behandlung mit Salzsäure bei 120 bis 130° im Rohr entsteht. Es ist monosymmetrisch : a : b : c = 1,7918 : 1 : 1,5068; $\beta = 77°37'$ und zeigt flachprismatische, farblose Krystalle der Combination 0P(001), ∞P∞(100), ∞P(110), —P∞(101) und P∞(10$\bar{1}$). Gemessene Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 60°26', (001) : (110) = 83°48', (110) : (101) = 42°47'. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene ∞P∞(010).

(1) JB. f. 1872, 405. — (2) Vgl. auch Liebmann, JB. f. 1882, 661 und Rennie, daselbst 712. — (3) JB. f. 1872, 378. — (4) Städel, Ann. Chem. 217, 1883, 208; Ber. 1882, 1136 (für den JB. f. 1882 durch Zufall nicht ausgezogen *F.*). — (5) JB. f. 1881, 528. — (6) JB. f. 1867, 670. — (7) Zeitschr. Kryst. 8, 385. — (8) Dieser JB. : aromatische Säuren.

J. Plöchl und F. Blümlein (1) haben auf das *Benzoylcarbinol* (2) Blausäure wirken lassen und dadurch einen weiteren Beitrag zu der bereits angenommenen Constitution dieses Körpers geliefert. In absoluter Blausäure löst sich das Carbinol leicht auf; erwärmt man sodann damit auf 40 bis 50°, so bildet sich das *Cyanhydrin*, C_6H_5-C(OH, CN)-CH_2OH, welches letztere übrigens leichter mittelst nascirender Blausäure (3) zu erhalten ist. Der Körper krystallisirt aus ätherischer Lösung in langen dicken Nadeln, die bei 55 bis 57° unter Abgabe von Blausäure schmelzen; durch Digestion mit concentrirter Salzsäure während etwa einer Stunde geht er in die von Kast (4) beschriebene *Atroglycerinsäure* über, wodurch die Constitution des Benzoylcarbinols im Sinne der von Zincke und Hunäus (2) gegebenen Formel erhärtet ist.

K. Haushofer (5) mafs die Krystallform des von Ihm so benannten *Acetophenonacetins* [besser *Essigsäure-Benzoylcarbinoläther* (6)]. Dasselbe ist rhombisch; a : b : c = 0,1898 : 1 : 0,4201; es zeigt sehr kleine farblose Krystalle der Combination $\infty\breve{P}\infty(010)$, $\infty P(110)$, $\breve{P}\infty(011)$, die tafelförmig nach b, gewöhnlich nach c gestreckt, sowie luftbeständig sind. Gemessene Winkel : $(110):(1\bar{1}0) = 21^{\circ}30'$, $(011):(010) = 67^{\circ}10'$.

Nach C. Beyer (7) entsteht die chlorwasserstoffs. Verbindung des *Phenyloxyacetimidoäthers*, C_6H_5-CHOH-C(NH)-OC_2H_5 . HCl, wenn man das *Cyanhydrin* des *Benzaldehyds* C_6H_5CHOH-CN, welches analog dem entsprechenden Cyanhydrin des Acetaldehyds (8) dargestellt wurde, in ätherischer Lösung mit Alkohol (1 Mol.) und trocknem Salzsäuregas behandelt (9). Der neue Körper bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt 121°; durch Wasser wird er nach folgender Gleichung in *Mandelsäure-Aethyläther* umgewandelt : C_6H_5-CHOH-C(NH)-OC_2H_5 . HCl + H_2O

(1) Ber. 1888, 1290. — (2) Zincke und Hunäus, JB. f. 1877, 540. — (3) Siehe Plöchl, JB. f. 1881, 824 f., wo statt des richtigen Namens Plöschl, wie im betreffenden Original, gedruckt ist *(F.)*. — (4) JB. f. 1881, 815 f. — (5) Zeitschr. Kryst. 8, 389. — (6) Zincke und Hunäus, JB. f. 1877, 539 f. — (7) J. pr. Chem. (2) 38, 190. — (8) Urech, JB. f. 1878, 459. — (9) Darstellung von Imidoäther : Pinner, dieser JB. S. 478.

= C_6H_5–CHOH–$COOC_2H_5$ + NH_4Cl. Letzterer Körper ist ein schweres farbloses, schwach nach Jasmin riechendes Oel vom Siedepunkte 253 bis 255°, das in einer Kältemischung erstarrt (1). Beim Erhitzen zerfällt der salzs. Phenyloxacetimidoäther in *Mandelsäureamid* (Schmelzpunkt 132°) neben Chloräthyl; durch Kalilauge wird daraus der freie *Phenyloxacetimidoäther* abgeschieden, welcher aus Ligroïn in feinen, bei 71 bis 72° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Behandelt man den salzs. Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht *Phenyloxyacetamidin*, C_6H_5–CH(OH)–C(NH)–NH_2, unter Abspaltung von Alkohol, zunächst als *salzs. Salz*. Letzteres krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 213 bis 214°; das freie Amin, welches aus Aether in gelb gefärbten Nadeln erscheint, schmilzt gegen 110°.

Durch Verseifen eines rohen, beim Behandeln von *Mesitylen*dampf mit Brom (2) entstehenden Nebenproducts $C_9H_9Br_3$ mittelst kohlens. Blei's (3) erhielt A. Colson (4) einen Körper der Formel $C_6H_3(CH_2OH)_3$, den Er *Mesitylenglycerin* nennt. Zu dem Ende wird das rohe, zwischen 210 und 225° siedende Oel der Formel $C_9H_9Br_3$ (welches nach anhaltendem Abkühlen erstarrt und sodann aus Alkohol umkrystallisirt bei 94,5° schmilzt) mit dem 25- bis 30fachen seines Gewichts Wasser und einem Ueberschuſs von Bleicarbonat 24 Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler gekocht. Das Filtrat der Masse enthält sodann das neue Glycerin; um aufgelöstes Bleibromid daraus zu entfernen, versetzt man mit ein wenig Silberoxyd, sodann Schwefelwasserstoff, dampft danach ein und läſst im Vacuum bis zur dicklichen Masse eintrocknen. Sodann wird diese zur Reinigung mit trocknem Aether gewaschen, in wenig Alkohol aufgelöst, von Neuem mit ersterem versetzt, von ausfallenden Unreinigkeiten abfiltrirt, wieder verdampft, mit kochendem Chloroform gewaschen, mit wenig Wasser aufgenommen, endlich von einem

(1) Vgl. Louguinine und Naquet, JB. f. 1866, 852. — (2) Dieser JB. S. 588 (Robinet). — (3) Daselbst S. 541 (Robinet und Colson). — (4) Compt. rend. **97**, 177.

Bromproduct abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingetrocknet. Das so erhaltene Mesitylglycerin stellt eine dickliche, in Aether und Chloroform nicht, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit vor von bitterem Geschmack und der obigen Formel. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht daraus das obige, bei 94° schmelzende *Bromhydrin*, $C_6H_3(CH_2Br)_3$; diesem entspricht ein analog zu erhaltendes *Chlorhydrin*, $C_6H_3(CH_2Cl)_3$, welches übrigens auch als Nebenproduct bei der Behandlung von Mesitylendampf mit Chlor (1) entsteht. Dasselbe destillirt im Vacuum zwischen 170 und 180°, unter Atmosphärendruck zwischen 277 und 284°, im letzteren Falle mit partieller Zersetzung; im Uebrigen ist es ein farbloses Oel. Mit *Eisessig* vereinigt sich das Mesitylglycerin zu einem in Wasser wenig löslichen Product. — Bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylendampf (2) entsteht aufser dem oben besprochenen noch ein *isomeres Mesitylentribromhydrin* $C_9H_9Br_3$, das ein zwischen 210 und 225° siedendes Oel bildet. Dieses giebt beim Verseifen mit kohlens. Blei in der obigen Art kein Mesitylenglycerin, sondern wahrscheinlich das *Glycol* $C_6H_2BrCH_3(CH_2OH)_2$, das in Aether wenig, in Alkohol reichlich, sowie auch in 55 Thln. kochenden Wassers löslich ist, aus welchem es in perlmutterartigen Blättchen anschiefst, die bei 126° schmelzen. Auch durch Kochen mit Kaliumcarbonat verliert dieser Körper das Brom nicht; durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nimmt er dagegen Brom auf, womit er sich indefs *nicht* zu dem obigen Tribromhydrin, sondern zu einem *Isomeren* vereinigt. Dieses zeigt aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 81 bis 82°, denen offenbar die Formel $C_6H_2Br[CH_3(CH_2Br)_2]$ beizulegen ist.

G. Rousseau (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das aromatische *Glycol* $C_{22}H_{14}O_2$ *(β-Dinaphtylencarbinol)* in einer gröfseren Abhandlung niedergelegt. Nachzutragen ist Folgendes. Trägt man das Bromhydrin desselben in Pulverform in alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält

(1) Vgl. diesen JB. S. 588. — (2) Dieser JB. S. 588 (Robinet). — (3) Ann. chim. phys. (5) **28**, 145 bis 193. — (4) JB. f. 1882, 658.

man das *Amin* $C_{22}H_{12}(OH).NH_2$, das aus dem Rohproduct (nach dem Hinstellen während einer Stunde) durch Wasser auszufällen ist. Mittelst Benzol läfst es sich zu schönen weifsen Nadeln umkrystallisiren; oberhalb 200° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung; in Alkohol ist es wenig, in Benzol reichlicher löslich. Das *bromwasserstoffs. Salz* $C_{22}H_{12}(OH)NH_2.2HBr$, durch Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet goldglänzende Nadeln mit grünem Reflex, die sich bei 100° trocknen lassen. Das in analoger Weise bereitete *Chlorhydrat* $C_{22}H_{12}(OH)NH_2.2HCl$ zeigt braunrothe Blättchen, die schon bei 100° sich zu zersetzen beginnen; das *Chloroplatinat* goldglänzende Nadeln. Mit Alkohol geht das Amin beim Kochen allmählich unter vorübergehender Rothfärbung in den bereits beschriebenen (1) *Aether* $C_{22}H_{12}O$ über. — Ein glattes Oxydationsproduct entstand nur mit Chromsäure aus dem Glycol, nämlich das *Dinaphtylenketon*, $(C_{10}H_6)_2=CO$ (2), während Salpetersäure eine ähnliche Verbindung nicht gab (3). Letzteres stellt man auf die Weise dar, dafs man auf 1 Thl. des Glycols ein Gemenge von 4 Thln. Kaliumdichromat und 6 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1:3) nimmt, sowie gelinde erhitzt. Sobald sich eine stürmische Reaction kund giebt, hört man mit dem Erhitzen auf und verfährt sodann nach Vollendung derselben wie üblich. Aus dem in Wasser unlöslichen chromhaltigen Rückstande läfst sich mittelst Benzol der neue Körper ausziehen resp. umkrystallisiren. Dieser erscheint in farblosen glänzenden, bei 188° schmelzenden Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind (Ausbeute 0,3 g aus 50 g Glycol). Das gleiche Dinaphtylenketon erhält man neben *Isodinaphtyl* (4) beim Erhitzen des β-Dinaphtylencarbinols mit Natronkalk.

(1) JB. f. 1882, 659. — (2) Vgl. das Isomere: JB. f. 1872, 431. — (3) Vgl. übrigens JB. f. 1882, 660. — (4) JB. f. 1870, 568.

Phenole.

W. Meyke (1) ermittelte durch eingehende Versuche, daſs die Rothfärbung des reinen *Phenols (Carbolsäure)* durch einen Bleigehalt des Glases, worin es aufbewahrt wurde, hervorgerufen werde. In verzinnten Blechgefäſsen bleibt es farblos. Er constatirte dieſs auch namentlich gegenüber einer Ansicht von Hager (2), welcher dem Ammoniumnitritgehalt der Atmosphäre diese Veränderung der Carbolsäure zuschrieb.

In einer ganz kurzen Correspondenz theilt Dianin (3) mit, daſs bei der Oxydation von *Phenol* mittelst Kaliumpermanganat *Diphenol* $C_{12}H_8(OH)_2$ (4) entstehe, welches mit dem von Engelhardt und Latschinoff (5) erhaltenen sich identisch erwies.

A. Geuther (6) studirte die Einwirkung von Phosphortrisulfid auf *Phenol* (sowie *Kresol*), zunächst um zu erfahren, ob die von Kekulé und Szuch (7) bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenol beobachtete Bildung von *Benzol* auf einen Gehalt des Tetrasulfids an Trisulfid zurückzuführen sei, resp. auf die reducirende Wirkung des letzteren. Sie fanden in der That, daſs bei Anwendung des Phosphortrisulfids aus dem Phenol neben wenig Phenylsulfid sowie einer gröſseren Menge *Phosphorsäure-Phenyläther* (8) ziemlich viel Benzol entstand. Da auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet wurde, so scheint im Wesentlichen der Proceſs nach folgender Gleichung zu verlaufen: $8 C_6H_5OH + P_2S_3 = 2 PO_4(C_6H_5)_3 + 3 H_2S + 2 C_6H_6$. — Das homologe *Kresol* lieferte mit Dreifach-Schwefelphosphor gleichfalls den zugehörigen Kohlenwasserstoff : *Toluol*, wahrscheinlich neben Phosphorsäure-Toluyläther.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (9) berichteten über Verbindungen von *Phenolen* mit *Aminen*. — *Rosanilinaurinat* entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle von *Aurin* mit Rosa-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 22, 425. — (2) 1880, in den JB. nicht übergegangen *(F.)*. — (3) Bull. soc. chim. (2) 39, 509 (Corresp.). — (4) JB. f. 1873, 488. — (5) JB. f. 1871, 457. — (6) Ann. Chem. 221, 55. — (7) JB. f. 1867, 628. — (8) JB. f. 1854, 604. — (9) Ann. Chem. 217, 387; Chem. Soc. J. 43, 185.

nilin bei Gegenwart von Alkohol. Man erhält eine grüne Lösung, aus der sich beim Abdampfen der Körper in Form eines krystallinischen Pulvers mit grünem Metallglanz abscheidet. Derselbe färbt Seide in neutraler oder schwach saurer Lösung rein fuchsinroth. — Erhitzt man in analoger Weise *Phenol* und Anilin am Rückflufskühler einige Stunden hindurch zum Kochen, so gewinnt man nach dem Erkalten der Masse allmählich grofse dünne Tafeln von *Anilinphenat* $C_6H_7N . C_6H_6O$; diese krystallisiren aus Alkohol oder Ligroïn in glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 29,5° und Siedepunkt 184,5°. — Lösungen von *Aurin* in Ammoniak oder Natronlauge gehen beim Zutritt der Luft allmählich unter Bräunung in *Dioxyphenylketon* $CO(C_6H_4-OH)_2$ (1) über.

G. Dyson (2) hat noch einige weitere Verbindungen obiger Art beschrieben. *Toluidin-Phenat* $C_6H_4(CH_3, NH_2) . C_6H_5OH$ bildet sich durch Erhitzen molekularer Mengen von p-Toluidin und Phenol; aus Petroleumäther ist es umzukrystallisiren, welcher es in nadelförmigen langen, bei 31,1° schmelzenden Krystallen ausfallen läfst. — *Naphtylaminphenat* $C_{10}H_7NH_2 . C_6H_5OH$, welches wie die folgenden Verbindungen in analoger Weise bereitet wurde, krystallisirt aus Petroleumäther gleichfalls in nadelförmigen, bei 30,1° schmelzenden Formen. — *Anilin-β-Naphtat* $C_6H_5NH_2 . C_{10}H_7OH$ erscheint aus Petroleumäther in einer krystallinischen, bei 82,4° schmelzenden Masse. — *Toluidin-β-Naphtat* ähnelt der vorhergehenden Verbindung durchaus, schmilzt aber bei 80,8°. — *Rosanilin-Phenat* $C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_5OH$ wird mittelst Schmelzen der Ingredienzien bei Phenol im Ueberschufs bereitet; danach löst man das Product in absolutem Alkohol, verdünnt reichlich mit Wasser, läfst einige Zeit stehen, sammelt das Präcipitat und wiederholt die Operation noch einmal. Die so erhaltene Substanz zeigte sich übrigens nicht völlig rein. — *Xylidin-β-Naphtat* ist mit einem Ueberschufs von Isoxylidin und β-Naphtol durch Schmelzen in oben angegebener Weise darzustellen; nach dem Auskrystallisiren wäscht

(1) Dioxybenzophenon, JB. f. 1878, 681. — (2) Chem. Soc. J. [illegible], [illegible]

man den Ueberschufs von Xylidin mit kaltem Petroleumäther aus. — *Rosanilin-Aurinat* (siehe S. 875) erhielt Er in hexagonalen Krystallen von käfergrünem Glanz. Es krystallisirt hauptsächlich in kurz prismatischen Formen der Basis ∞P . 0P. — *Anilin-Aurinat* $C_6H_5NH_2 . C_{19}H_{14}O_3$ (?) wurde nicht analysirt; es scheint durch Verdampfen gemischter Lösungen der Componenten in Alkohol zu entstehen.

V. Merz (1) brachte eine ältere Beobachtung von Scrugham (2) in Erinnerung, wonach *Phosphorsäure-Triphenyläther* sich mit Cyankalium zu Benzonitril umsetzt. Er fand in Gemeinschaft mit R. Heim, dafs nicht nur der oben erwähnte Körper, sondern auch *Phosphorsäure-o-* und *p-Trikresyläther*, sowie *Phosphorsäure-α-* und *β-Trinaphtyläther* die entsprechende Reaction geben, also die Umwandlung von *Phenolen* in *Nitrile* hiermit allgemein zu leisten wäre. Die letzteren lassen sich natürlich leicht zu Säuren verseifen.

R. Heim (3) hat später die obigen Reactionen noch etwas sorgfältiger studirt. Für die Darstellung von *Benzonitril* fand Er es vortheilhaft, gleiche Theile (5 g) Triphenylphosphat und Cyankalium zur Anwendung zu bringen und zwar derart, dafs zunächst in einem Kölbchen mit Abflufs- und Einleitungsrohr (für Wasserstoff) das Cyankalium im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet, danach zerstofsen, mit dem Phosphat gemischt und wiederum im Wasserstoffstrom bei 200 bis 240° erhitzt wurde. Das überdestillirte Nitril ist mit Natronlauge (welche etwas entstandenes Phenol aufnimmt) zu reinigen, mit Aether auszuschütteln, mit Wasserdämpfen zu destilliren, abermals auszuschütteln und zu fractioniren. Zur Ueberführung desselben in Benzoësäure diente Salzsäure (bei 170 bis 180°). — Auch *p-Tolunitril* C_7H_7CN kann auf ganz gleiche Art gewonnen werden aus Tri-p-kresylphosphat; es zeigte Nadeln vom Schmelzpunkt (?) 153 bis 154°; durch Salzsäure unter Druck erhitzt gaben sie Toluylsäure. *o-Tolunitril* (Siedep. 205°), in gleicher Weise wie die obigen sowie die folgenden Körper bereitet, liefs

(1) Ber. 1883, 512. — (2) JB. f. 1854, 605. — (3) Ber. 1883, 1771.

sich mit Salzsäure zu *o-Toluylsäure* verseifen. — *β-Naphtonitril* (Schmelzpunkt 60 bis 61°; Siedepunkt 300 bis 315°, aus Tri-β-naphtylphosphat bei 320°) lieferte mit alkoholischem Natron erhitzt *β-Naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 181 bis 182°. — *α-Naphtonitril* aus Tri-α-naphtylphosphat bei 280 bis 300° ging mit alkoholischem Natron unter Druck in *α-Naphtoësäure* über.

E. Wagner (1) hat einige der von Weddige (2) dargestellten *Aethylenäther* von *Nitrophenolen* eingehender studirt. Er beschrieb zunächst die aus *Aethylendi-o-nitrophenyläther* (3) gewonnene Base genauer, welche Er *Aethylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ nennt. Diese erhält man wie üblich mittelst Zinn und Salzsäure über freiem Feuer. Man fällt danach mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt die eingeengte Lösung mit conc. Natronlauge und versetzt endlich mit Natriumcarbonat zur Fällung der Base. Diese ist aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach man sie in weißen, meist etwas bräunlich gefärbten rhombischen Blättchen vom angegebenen Schmelzpunkt (128°) erhält. In heißem Wasser ist sie leicht, in anderen Mitteln ziemlich löslich. *Chlorwasserstoffsäure-Aethylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4(O{-}C_6H_4NH_2 . HCl)_2 . 2 H_2O$ zeigt büschelförmig vereinigte flache silbergraue, leicht dunkelnde Nadeln, die zwischen 110 und 150° unter Zersetzung sublimiren. *Diacetyläthylendi-o-amidophenyläther* $C_2H_4[OC_6H_4{-}NH(C_2H_3O)]_2$ erhält man durch Erhitzen des Amidoäthers mit gleichen Theilen Eisessig auf 160° während einiger Stunden und zwar in verfilzten mikroskopischen, bei 226° schmelzenden Nadeln. Eine Monoacetylverbindung zu erhalten gelang nicht. — *Aethylendi-p-amidophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ läßt sich der Orthoverbindung analog aus dem entsprechenden Nitroderivat (4) darstellen. Aus heißem Alkohol krystallisirt der Körper in einem Haufwerk farbloser, bei 168 bis 172° schmelzender, an der Luft bald braun bis röthlich werdender, glänzender Nädelchen, die auch von heißem

(1) J. pr. Chem. (2) 27, 199 bis 228. — (2) JB. f. 1880, 641; siehe auch JB. f. 1881, 585 f. — (3) Aethylendi-o-nitrophenol, JB. f. 1880, 641. — (4) Aethylendi-o-nitrophenol, daselbst.

Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der Körper giebt mit Metallsalzen Farbenreactionen : Eisenchlorid färbt ihn kirschroth, chroms. Kalium mit etwas conc. Salzsäure blauviolett bis blau; auch conc. Schwefelsäure löst ihn mit indigblauer Farbe. Das *chlorwasserstoffs.* Salz $C_2H_4(OC_6H_4NH_2 . HCl)_2$ zeigt farblose seideglänzende, concentrisch gruppirte dünne Nadeln, die bei 150° sich zersetzen. — *Aethylendi-m-amidophenoläther* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2)_2$ (aus Aethylendi-m-nitrophenyläther) krystallisirt in kurzen röthlichen, rasch zerfallenden, bei 135° schmelzenden Prismen, die in Alkohol und Benzol ziemlich schwer in Aether, etwas in heifsem Wasser löslich sind. — Ganz analog den Phenoläthern wurden auch *Aethylenäther* von *Oxybenzoësäuren* bereitet. *Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -OC_6H_4-COOC_2H_5)$ läfst sich durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Bromäthylen-o-nitrophenyläther (1) und Kaliumsalicylsäureäther unter Hinzufügung von absolutem Alkohol während mehrerer Tage auf 130° im Rohr gewinnen. Später wird nach dem Abfiltriren von Bromsalz, sowie Abdampfen des Alkohols mit Wasserdämpfen destillirt und das hinterbleibende bräunliche Oel wiederholt mit warmem verdünntem Alkohol behandelt, wodurch ein lockeres gelbliches, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver erhalten wird. Dieses stellt den neuen Körper vor, aber nicht in völlig reinem Zustande; auch gelang es nicht, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. zu einem reinen Producte zu gelangen. Im möglichst reinen Zustande schmilzt die Verbindung bei etwa 100°. Erhitzt man das erwähnte bräunliche Oel auf 130 bis 140° mit der sechs- bis achtfachen Menge conc. Salzsäure im Rohr und zwar wiederholt, so entsteht die freie *Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -OC_6H_4COOH)$, die aus dem schwärzlichen Rohproduct (Oel) durch kochende Sodalösung auszuziehen, sowie durch Salzsäure (als flockiger Niederschlag) zu fällen ist. Aus Alkohol und heifsem Wasser krystallisirt die Säure in kleinen gelblichen,

(1) JB. f. 1881, 537.

manchmal langen Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 142 bis 143° besitzen. — Neben dem Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther findet sich in der rohen Masse, aus welcher dieser abgeschieden wurde, noch eine andere Substanz vor und zwar neben Bromkalium in dem festen Rückstande, welcher in dem Röhreninhalte nach der Operation zu Tage trat. Nachdem das Bromkalium daraus durch kaltes Wasser entfernt war, verblieb eine weiſse krümliche Masse, die nach dem Umkrystallisiren sich als *Salicyloäthylen-o-nitrophenyläther* erwies. Demselben wurde von Ihm die Formel $C_2H_4(-OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OH)$ gegeben; von der *isomeren* Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure unterscheidet er sich dadurch, daſs er bei 106° schmelzende Blättchen bildet und durch kochende Natronlauge sich zu Salicylsäure neben einem Oel umwandelt, welche Producte sich auch mittelst conc. Salzsäure bilden. Erwärmt man den Körper mit saurer Zinnchlorürlösung, so spaltet er sich in Salicylsäure und *Oxäthylen-o-amidophenyläther* (1). Die *Acetylverbindung* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OC_2H_3O)$ lieſs sich durch Erhitzen gleicher Moleküle des Nitroäthers mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130 bis 140° erhalten; aus Alkohol erscheint sie in undeutlich begrenzten, gelblich-weiſsen, bei 80° schmelzenden Kryställchen. — Reducirt man die oben beschriebene Aethylen-o-nitrophenol-o-oxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so erhält man *Aethylen-o-amidophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2, OC_6H_4COOH)$, welche aus der salzs. Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat abzuscheiden ist. Man nimmt sie aus der Flüssigkeit durch Aether auf und reinigt sie aus Alkohol, aus welchem sie in farblosen, schnell dunkelnden, bei 110° schmelzenden Prismen anschieſst. *Chlorwasserstoffs. Aethylen-o-amidophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2 . HCl, OC_6H_4COOH)$ ist aus saurer wässeriger Lösung in kleinen farblosen, an der Luft leicht grau werdenden, seideglänzenden, bei 177° schmelzenden Nadeln zu erhalten. Mit Eisenchlorid giebt die-

(1) Schmelzp. 90°; JB. f. 1881, 588.

selbe einen krapprothen, in Alkohol mit violetter Farbe löslichen Niederschlag. — *Aethylen-p-nitrophenol-o-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ entsteht ganz analog dem Paraderivat aus Bromäthylen-p-nitrophenyläther (1), nur mit dem Unterschiede, daſs man nicht im Rohr zu erhitzen, sondern lediglich zu kochen hat. Auch bei diesem Proceſs erhält man ein Isomeres der freien Säure, welches aus der vom Bromkalium heiſs abgegossenen gelben alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen (Schmelzp. 131°) rasch sich abscheidet. Die Mutterlauge enthält den neuen Aether, der in dicken, bei 81° schmelzenden Nadeln anschieſst. Die aus letzterem durch Erhitzen im Rohr auf 130° entstehende freie *Aethylen-p-nitrophenol-o-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ ist durch Auflösen in Natriumcarbonat, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol rein zu gewinnen. Sie zeigt lange farblose glänzende, bei 132° schmelzende Nadeln, die in heiſsem Wasser wenig löslich sind. Der neben dem so eben beschriebenen Aether vom Schmelzpunkt 81° entstehende Körper (Schmelzpunkt 131°) ist *Salicyloäthylen-p-nitrophenyläther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, -O-CO-C_6H_4OH)$; er wird aus Alkohol zur Reinigung umkrystallisirt. Analog seinem oben beschriebenen Isomeren spaltet er durch Natronlauge Salicylsäure ab. — Den eben beschriebenen o-Oxybenzoësäurederivaten sind folgende p-Oxybenzoësäureverbindungen isomer. *Aethylen-o-nitrophenol-p-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ gewinnt man mittelst Kalium-p-oxybenzoësäureäther aus Bromäthylen-o-nitrophenyläther zu gleichen Molekülen bei Gegenwart von Alkohol durch Erhitzen am Rückfluſskühler; bei dieser Reaction entsteht derselbe ausschlieſslich ohne Nebenproducte. Nach der üblichen Reinigung, Abgieſsen vom Bromkalium u. s. w. zeigt er dicke gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 103°; die daraus mittelst conc. Salzsäure bei 140° erhaltene freie *Säure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ bildet aus Alkohol weiſse glänzende, bei 205 bis 207° schmelzende Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

(1) JB. f. 1881, 588 f.

Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus *Aethylen-o-amidophenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NH_2, OC_6H_4COOH)$, eine aus Alkohol in breiten atlasglänzenden, bei 185° schmelzenden Nadeln anschiefsende Substanz. *Aethylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësäureäther* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOC_2H_5)$ bildet sich mittelst Bromäthylen-p-nitrophenyläther dem obigen Orthoderivat analog im Wasserbade am Rückflufskühler. In reinem Zustande (aus Alkohol krystallisirt) zeigt er bei 131° schmelzende Nädelchen. Die freie *Aethylen-p-nitrophenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_4NO_2, OC_6H_4COOH)$ (mittelst conc. Salzsäure bei 130°) fällt aus heifsem Alkohol in gelblichen glänzenden Flitterchen aus, die bei 218° schmelzen und in den gebräuchlichen Mitteln schwer, in Wasser nicht löslich sind. Das *Natriumsalz* ($+ 3H_2O$) bildet schöne perlmutterglänzende farblose Blättchen von schwachem alkalischem Geschmack. — Endlich wurde durch Erhitzen gleicher Moleküle von Bromäthylenphenyläther (1) mit Kalium-p-oxybenzoësäureäther in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflufskühler (10 Stunden) *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäure* $C_2H_4(OC_6H_5, OC_6H_4COOC_2H_5)$ dargestellt. Aus dem vom Bromkalium abfiltrirten Rohproduct krystallisirt der neue Aether aus, der aus Alkohol zu reinigen ist. Danach stellt er fettig anzufühlende, glänzende, bei 81° schmelzende Blättchen vor, die durch alkoholisches Kali leicht verseift werden, wodurch die freie *Aethylenphenol-p-oxybenzoësäure* sich bildet, welche mittelst Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in atlasglänzenden flachen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erscheint. In Wasser ist sie unlöslich; das *Natriumsalz* zeigt farblose, perlglänzende, geschmacklose Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sowie krystallwasserfrei sind.

Auch L. Henry (2) beschrieb einige *Aethylenderivate* des Phenols, welche Er zum Theil als Phenyläthylderivate auffafst. *Monochlorphenyläthyloxyd* $C_6H_5O-C_2H_4Cl$ (besser *Monochloräthylenphenyläther)* erhält man durch Einwirkung von Chlorbromäthylen auf Kaliumphenylat bei Gegenwart von Alkohol :

(1) JB. f. 1881, 585. — (2) Compt. rend. **96**, 1233.

$C_2H_4ClBr + C_6H_5OK = C_6H_5O-C_2H_4Cl + KBr$. Für die Reaction erhitzt man auf dem Wasserbade am Rückflufskühler; später wird rectificirt. Der neue Körper zeigt farblose, angenehm nach Phenol riechende, klinorhombische dicke Blätter, die bei 25° schmelzen und unter 754 mm bei 221° sieden. In Wasser ist er nicht, in anderen Mitteln leicht löslich. Diesem Chlorderivat entspricht das von Weddige (1) bereits erhaltene Bromderivat (Monobromäthylenphenyläther). Läfst man auf dieses oder (weniger gut) auf das obige Chlorderivat alkoholisches Kali im verschlossenen Gefäfs wirken, so erhält man *Aethylenphenyläthyloxyd* [besser *Aethylenphenyläther* $C_2H_4(C_6H_5O)_2$] in Form einer klaren, angenehm ätherartig riechenden, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, deren Dichte 1,018 bei 11° beträgt und deren Siedepunkt ungefähr bei 230° liegt. Als Nebenproduct von der Bereitung dieses Körpers, falls man den Bromäthylenphenyläther zur Zersetzung nimmt, scheint eine Substanz der Formel $CH_2-CH(OC_6H_5)_2$ aufzutreten *(Oxyphenyläthylen)*, doch kann bis jetzt darüber nichts Bestimmtes ausgesagt werden. — Ferner berichtete Derselbe über folgende Phenyläther: 1) *Monobromallylenphenyläther* $C_6H_5-OC_3H_4Br$ *(Monobromphenylallyloxyd)*, der aus Monobromallylbromid bei der Einwirkung auf Phenolkalium in Alkohol sich bildet und nach der Reinigung eine farblose, allmählich gelb werdende, schwach nach Phenol riechende, bitter und kratzend schmeckende Flüssigkeit vorstellt, die bei 240° siedet, in Wasser unlöslich ist und bei 11° das spec. Gewicht 1,4028 besitzt; 2) *Phenylpropargyläther* $C_6H_5-OC_3H_3$, der aus dem soeben beschriebenen Körper mittelst alkoholischen Kali's entsteht. Dieser ist eine farblose, später sich bräunende, schwach nach Propargyl riechende, zugleich süfs und beifsend schmeckende, in Wasser gleichfalls unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,246 bei 6°. Sie siedet gegen 210°, aber anscheinend unter Zersetzung.

W. Städel (2) hat Seine (3) in Gemeinschaft mit anderen

(1) JB. f. 1881, 535 f. — (2) Ann. Chem. 217, 153 bis 217. — (3) JB. f. 1881, 521.

Forschern (1) angestellten Untersuchungen über *nitrirte Phenoläther* ausführlich mitgetheilt. — Auch die Untersuchung über *Phenoläther*, welche von Ersterem im Verein mit Anderen (2) ausgeführt wurde, hat Derselbe (3) in einer größeren Abhandlung vereinigt. Leider sind in beiden Abhandlungen eine ganze Anzahl von früheren Bezeichnungen in neue umgeändert wodurch die Nomenclatur zwar verbessert, aber auch wieder verwirrt wurde (4). — Endlich ist ebenfalls die Untersuchung von Ihm und Kayser (5) über die *Amidokresoläthyläther* ausführlich veröffentlicht (6) worden. — Nachzutragen wäre nur eine von W. Städel mit H. Becker (S. 205 des Originals) gemachte Beobachtung über sogenanntes *v-s-Dinitrotoluol*, ein neues Dinitrotoluol, welches aus dem von Tiemann (7) erhaltenen *Dinitro-p-toluidin* (Schmelzp. 168°) mittelst der Diazoverbindung, aber nach folgender etwas modificirter Methode gewonnen wurde (8). Man übergießt das Dinitrotoluidin mit *conc.* Salpetersäure und leitet unter Abkühlen salpetrige Säure ein, wonach man die mit dem Gase gesättigte Masse in wenig siedenden absoluten Alkohol einträgt, welches eine heftige Reaction im Gefolge hat. Später wird mit Wasser reichlich verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, sowie der ätherische dunkle Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Hiernach erscheint in der Vorlage eine farblose Substanz, welche aus Alkohol in breiten glänzenden, bei 60 bis 61° schmelzenden Nadeln zu erhalten ist und die das neue *Dinitrotoluol* repräsentirt. Ueber seine Structur ist bis jetzt mit Sicherheit nichts auszusagen.

W. Hentschel (9) berichtete über *phenylirte Kohlensäureäther* und deren Ueberführung in *Salicylsäure*. Er erhielt *phenylkohlens. Natrium* C_6H_5–O–COONa durch Einleiten von trockner Kohlensäure in eine absolut-alkoholische Lösung von

(1) Siehe auch JB. f. 1882 : Becker, S. 586; Kayser, S. 686; Orth, S. 688 f. — (2) JB. f. 1881, 521; f. 1882, 686 f., 688. — (3) Ann. Chem. **217**, 24 bis 54. — (4) Vgl. die Bemerkung JB. f. 1882, 686 unten. — (5) JB. f. 1882, 687. — (6) Ann. Chem. **217**, 217. — (7) JB. f. 1870, 530. — (8) Vgl. dagegen JB. f. 1882, 695. — (9) J. pr. Chem. [2] **27**, 39.

Phenolnatrium. Die erstarrte Masse wird abfiltrirt und getrocknet; rein kann das Salz übrigens nicht daraus bereitet werden, doch wurde constatirt, dafs dasselbe mit Phenolnatrium erhitzt *Salicylsäure* giebt. — Zur Darstellung des *Kohlensäure-Phenyläthers* (1) leitete Er Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Phenolnatrium ein; die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet später Krystalle der neuen Verbindung aus, welche durch Abwaschen mit verdünnter Natronlauge, Auslaugen mit Wasser und Schmelzen in einer Porcellanschale zu reinigen sind. Nach der letzteren Operation erstarrt das sich vom Wasser absondernde Oel beim Erkalten und kann sodann destillirt werden, wobei es zwischen 301 und 302° siedet. (Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt nach einer Beobachtung Richter's beziehungsweise Mittheilung E. v. Meyer's (2) nicht, wie früher (1) angegeben, bei 78°, sondern bei 88°.) — Auch *Phenylkohlensäure-Aethyläther* $C_6H_5O-COOC_2H_5$, nach der Methode von Fatianow (3) bereitet, läfst sich analog dem phenylkohlens. Natrium durch Erhitzen mit Phenolnatrium in *Salicylsäure* folgender Gleichung gemäfs überführen: $C_6H_5-O-COOC_2H_5 + C_6H_5ONa = C_6H_4(OH)-COONa + C_6H_5OC_2H_5$. Das Natriumphenylat mufs zu dem Ende im staubtrocknen Zustande mit dem Aether in einer Retorte auf 200° im Oelbade erhitzt werden, während zugleich durch das Gefäfs ein constanter Strom von Wasserstoff geleitet wird. — Endlich wurde auch constatirt, dafs der nach obiger Methode dargestellte Kohlensäure-Phenyläther durch Destillation mit trocknem Natriumäthylat in Wasserstoffstrom Salicylsäure neben Phenetol gab: $CO(OC_6H_5)_2 + C_2H_5ONa = C_6H_4(OH)-COONa + C_6H_5OC_2H_5$; sowie dafs ersterer in gleicher Weise mit geschmolzenem Natronhydrat destillirt dieselbe Säure gab. Hentschel schliefst aus diesen Synthesen der *Salicylsäure*, dafs der Kolbe'sche Procefs (4) ihrer Bereitung auf der vorübergehenden Bildung von phenylkohlens. Natrium sich gründe; eine Ansicht, welcher H. Kolbe (5) nicht zustimmt.

(1) JB. f. 1869, 428. — (2) J. pr. Chem. [2] **27**, 41 Anm. 3. — (3) JB. f. 1864, 477. — (4) JB. f. 1874, 637. — (5) J. pr. Chem. [2] **27**, 41, Anm. 1.

L. Haitinger (1) erhielt durch Einwirkung von Schwefel auf *Phenolnatrium* zunächst *Dioxyphenyldisulfid* nach folgender Methode. Man erhitzt ein Gemenge von fein gepulvertem Schwefel (1 At.) und trocknem Phenolnatrium (2 Mol.) in einer Retorte auf dem Sandbade eine Stunde hindurch auf 180 bis 200°, zersetzt nach dem Erkalten die entstandene Schmelze mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure und destillirt das abgeschiedene schwarze Oel mit Wasserdampf so lange, bis die übergehenden Tropfen mit Bleisalzen keine Fällung mehr geben. Das stark sauer reagirende Destillat, welches übrigens Phenol enthält, ist mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und auf Syrupsdicke einzudampfen, wobei unter Verflüchtigung des Phenols die Oxydation des ersten Products von der in Rede stehenden Reaction (Oxyphenylmercaptan; siehe unten) durch die Luft vor sich geht. Danach scheidet sich sogleich oder nach einigem Stehen in flachen Schalen ein schwefelgelber krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Hiernach stellt Er das primäre *Natriumsalz* $C_{12}H_9O_2S_2Na . 6H_2O$ des unten zu beschreibenden *Dioxyphenyldisulfids* vor, welches im völlig reinen Zustande ganz weifs erscheint, indefs eine intensiv gelbe Lösung giebt. Durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung eines gelben schweren Oels. Das primäre *Kaliumsalz* $C_{12}H_9S_2O_2K$, mittelst Kaliumcarbonat aus dem obigen Destillat erhalten, ist ein wenig löslicher als das Natriumsalz; zwischen 120 und 130° beginnt es unter Zersetzung zu schmelzen. Das nicht näher beschriebene *neutrale* Kaliumsalz ist aus dem soeben erwähnten mit der berechneten Menge Kalihydrat zu gewinnen und zwar in Form seideglänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln. Kocht man das primäre Natriumsalz drei Stunden hindurch mit Natriumhydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (2 Mol.) in Gegenwart von Methylalkohol, so geht es in *Dioxyphenyldisulfid-Dimethyläther* $C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$ über, welcher aus Alkohol in kleinen derben geruchlosen, bei 119° (corr.) schmelzenden Nadeln kry-

(1) Monatsh. Chem. 4, 165; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 484.

stallisirt. In der Mutterlauge desselben hinterbleibt ein übelriechendes Oel, das nicht näher untersucht wurde. Das freie *Dioxyphenyldisulfid* $C_{12}H_{10}S_2O_2$ läfst sich aus dem Natriumsalz nach Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure mit Aether ausschütteln. Es stellt ein in Wasser fast ganz unlösliches dickes Oel von schwachem Geruch vor, das oberhalb 200°, anscheinend unter völliger Zersetzung siedet. Mit den Salzen schwerer Metalle giebt es Niederschläge verschiedener Färbung. Durch Reduction des (mit Wasser angerührten) primären Natriumsalzes mittelst Natriumamalgam entsteht *Oxyphenylmercaptan* $C_6H_4(OH, SH)$. Man läfst die Einwirkung so lange vor sich gehen, bis eine lebhafte Entbindung von Wasserstoff eintritt, giefst rasch vom Quecksilber ab, säuert mit Schwefelsäure an, wäscht das ausfallende Oel, trocknet und rectificirt. Das reine Mercaptan ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Geruche, die ätzend wirkt, mit Wasserdämpfen destillirbar ist und in Wasser sich erheblich löst. Sein Siedepunkt liegt zwischen 216 und 217° unter 750,7 mm; es erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt sodann bei 5 bis 6°; das spec. Gewicht beträgt bei 0° 1,2373, bei 100° 1,1889 bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur. Der Körper röthet Lackmuspapier, entbindet aus den Carbonaten Kohlensäure und giebt mit Metallsalzen charakteristische Reactionen. Durch Eisenchlorid wird anfangs eine Trübung unter vorübergehender schwach violetter Färbung erzeugt; fügt man sodann Natriumcarbonat hinzu, so entsteht eine intensiv grüne, mit Alkalihydrat danach eine intensiv rothe Färbung. Das *Bleisalz* C_6H_4SOPb wurde als gelbe krystallinische Fällung, aber nicht ganz rein, erhalten; erhitzt man dieses noch im feuchten Zustande, so entweicht Phenol, offenbar folgender Gleichung gemäfs : $C_6H_4SOPb + H_2O = C_6H_6O + PbS + O$. Oxydationsmittel (Permanganat, Chromsäure) verwandeln das Oxyphenylmercaptan in Dioxyphenyldisulfid zurück, am leichtesten in alkalischer Lösung.— Zur Aufklärung der *Constitution* des Oxyphenylmercaptans wurde der oben beschriebene Dioxyphenyldisulfid-Dimethyläther in eisessigs. Lösung mittelst Chromsäure oxydirt. Diese setzt man

in heifser essigs. Lösung jener so lange hinzu, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung mehr giebt, sodann behandelt man successive mit Baryt, Schwefelsäure, Bleiacetat und Schwefelwasserstoff, dampft das letztere Filtrat ein und erhält auf diese Weise eine Sulfosäure, welche der aus o-Phenolsulfosäure dargestellten *Anisolsulfosäure* (1) völlig gleicht. Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Wasser; schmilzt man sie mit Kaliumhydroxyd im Ueberschufs in der von Degener (2) empfohlenen Weise bei 300 bis 330°, so gewinnt man in ziemlicher Menge Brenzcatechin (3). Ferner liefs sich aus der o-Anisolsulfosäure (als Kaliumsalz) mittelst Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur *o-Methylphenolsulfochlorid* $C_6H_4(OCH_3)SO_2Cl$ darstellen, welches bei 55° schmolz, und nach dem Lösen in Alkohol durch Behandeln mit Zinkstaub und sodann mit Zink und Salzsäure sowie Ueberdestilliren nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure ein Oel gewinnen, welches dem Geruche nach das Reductionsproduct des Dioxyphenyldisulfid-Dimethyläthers war. Wenigstens gelang es, aus diesem durch Oxydation mit Eisenchlorid den letzteren Körper zu bereiten. Hiernach wäre das Oxyphenylmercaptan ein sogenanntes Orthoderivat des Benzols.

W. Städel, G. Damm und Th. Wafsmann (4) erhielten *Monobrom-o-nitroanisol* $C_6H_3(Br, NO_2, OCH_3)$ mittelst *Monobrom-o-nitrophenol;* letzteres aus o-Nitrophenol (45 g) und Brom (52 g) (5). Die nach der Reaction erstarrte Masse wäscht man nach dem Zerreiben mit Alkohol aus, krystallisirt aus letzterem um und trägt zur Trennung von etwas *Dibromnitrophenol* danach das Ganze in eine ziemlich verdünnte Lösung von kohlens. Kalium ein. Auf die Weise erhält man zunächst beim Erkalten eine Krystallisation von Dibromnitrophenolkalium, während das Monobromderivat aus der Mutterlauge durch Eindampfen zu gewinnen ist. Durch Ausfällen mit Silbernitrat

(1) JB. f. 1874, 718; vgl. auch Kekulé, JB. f. 1867: Derivate der Phenolmetasulfosäuren. — (2) JB. f. 1879, 787. — (3) Orthoderivat, JB. f. 1875, 855. — (4) Ann. Chem. **217**, 55. — (5) Siehe Brunck, JB. f. 1867, 618 f. (Monobromisonitrophenol).

geht letzterer Körper in die Silberverbindung über, und kocht man mit Jodmethyl am Rückflußkühler so lange, bis der Kolbeninhalt nicht mehr roth, sondern gelblichweiß erscheint (drei Stunden für 25 g Salz), so erhält man das oben erwähnte Anisol. Dasselbe wird in üblicher Weise nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und Zerreiben des Rückstandes mit Aether ausgezogen, sowie später aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 88°, sie ist in Aether und heißem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich. — *Monobrom-o-nitrophenetol* $C_6H_3(Br, NO_2, OC_2H_5)$ entsteht aus Monobromnitrophenolkalium mittelst Jodäthyl. Man muß dazu mit letzterem das Bromnitrophenol nebst Alkohol in Röhren zehn Stunden lang auf 100° erhitzen und später das unveränderte Bromnitrophenolkalium mit heißem Wasser ausziehen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt die Verbindung, welche in diesem sowie Aether leicht löslich ist, bei 43° (1). — *Dibrom-o-nitrophenetol* $C_6H_2Br_2(NO_2, OC_2H_5)$ wurde aus dem Brunck'schen (2) Dibrom-o-nitrophenol bereitet, welches letztere sich mit Hülfe des Kaliumsalzes leicht reinigen ließ (vgl. oben). Letzteres ist sodann ins Silbersalz durch Ausfällen aus heißer wässeriger Lösung überzuführen und dieses nach dem Trocknen im Exsiccator mit Jodäthyl unter Hinzufügung von Alkohol bei 100° im Rohr (während 10 Stunden) zu zersetzen. Die entstandenen Krystalle des Phenetols sind mittelst Alkohol zu reinigen; sie schmelzen sodann bei 46° und sind in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. — *Monobrom-o-anisidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OCH_3)$ stellt man aus dem obigen Bromnitroanisol derart dar, daß man letzteres in ein heißes Gemisch von etwas verdünnter Salzsäure (2 : 1) und Zinn einträgt und unter häufigem Umschütteln die Reaction sich vollziehen läßt. Man filtrirt möglichst warm vom Zinn ab, krystallisirt das ausfallende Chlorhydrat aus verdünntem Alkohol um, überschichtet das reine letztere mit Aether oder

(1) Vgl. Hallock, JB. f. 1881, 585. — (2) JB. f. 1867, 619 (Dibromisonitrophenol).

besser Benzol, fügt conc. Kalilauge hinzu, schüttelt und zieht auf die Weise die Base aus, welche zweckmäfsig mittelst Benzol umkrystallisirt wird. Dieselbe ist in Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich; sie schmilzt bei 97 bis 98°. Ihr *chlorwasserstoffs. Salz* $C_7H_8BrNO . HCl$ zeigt weifse Nadeln, die in conc. wie verdünntem Alkohol löslich sind, durch Wasser indefs in Säure und Base zerfallen. Das *schwefels. Salz* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2SO_4$ fällt aus der Lösung des Anisidins in verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure aus; es bildet aus Alkohol umzukrystallisirende silberglänzende Nadeln, die durch heifses Wasser zersetzt werden. Das analog bereitete *oxals. Monobrom-o-anisidin* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ besteht aus weifsen flachen, in kaltem Wasser fast nicht löslichen, mit heifsem sich zersetzenden Nadeln. — *Monobrom-o-phenetidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OC_2H_5)$ ist ganz analog dem Anisidin darzustellen, nur mufs man, da das Chlorhydrat sich nicht aus dem erkaltenden Product abscheidet, dieses in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreien. Aus dem Chlorhydrat ist dann die freie Base dem Anisidin ähnlich (durch Kali und Aether) auszuziehen, sowie durch Alkohol zu reinigen. Der neue Körper schmilzt bei 57°; er erscheint in breiten Nadeln mit schiefer Endfläche. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_8H_{10}NO . HCl$ scheidet sich aus Alkohol in Nadeln aus, die von Wasser zersetzt werden; das *schwefels. Salz* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2SO_4$ erhält man aus der Base dem Anisidinsalz analog in weifsen, gleichfalls durch Wasser zersetzbaren Nadeln; das *oxals. Salz* wird auf gleiche Weise dargestellt; auch dieses ist durch Wasser zersetzlich. — *Dibrom-o-anisidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OCH_3)$ ist aus Dibrom-o-nitroanisol (1) nach der für Monobrom-o-anisidin angegebenen Methode zu bereiten und auch, da beim Abfiltriren des Rohproducts sich das salzs. Salz abscheidet, aus diesem abzusondern. Das freie Dibromanisidin bildet ein bräunliches, bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel, welches in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löslich, in Wasser fast unlöslich ist.

(1) JB. f. 1875, 337 (Dibromorthonitranisol).

Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_7H_7Br_2NO . HCl$ erscheint in feinen weifsen oder breiten silberglänzenden, in säurehaltigem Wasser wie Alkohol unzersetzt löslichen Nadeln; das *schwefels. Salz* $(C_7H_7Br_2NO)_2 . H_2SO_4$ (nach obiger Methode erhalten) ebenfalls in weifsen silberglänzenden Nadeln, die sich wie jene verhalten; das *oxalsaure Salz* $(C_7H_7Br_2NO)_2 . C_2H_2O_4$ in weifsen Nadeln oder Blättchen, welche durch reines Wasser zersetzlich sind. — *Dibrom-o-phenetidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OC_2H_5)$ entsteht aus dem obigen Dibrom-o-nitrophenetol durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Zur Darstellung ist das Zinn aus dem Rohproduct auszufällen, das salzs. Salz mit Aether und conc. Kalilauge zu schütteln resp. zu zersetzen sowie aus Alkohohl umzukrystallisiren, wonach es glänzende quadratische Krystalle vom Schmelzpunkt 92° zeigt. Seine Salze : *chlorwasserstoffs.* $C_8H_9Br_2NO . HCl$, *schwefels.* $(C_8H_9Br_2NO)_2 . H_2SO_4$ und *oxals.* $(C_8H_9Br_2NO)_2 . C_2H_2O_4$ krystallisiren sämmtlich in weifsen glänzenden Nadeln und sind in Alkohol leicht löslich. Den angeführten Orthoderivaten entsprachen folgende Paraderivate, welche mit kleinen Modificationen nach obiger aus dem entsprechenden Mono- resp. Dibrom-p-nitrophenol (1) darzustellen waren. *Monobrom-p-nitroanisol* $C_6H_3Br(NO_2, OCH_3)$ entstand aus dem Kaliumsalz (durch Kaliumcarbonat aus dem Barytsalz) des Monobrom-p-nitrophenols mit Jodmethyl und Methylalkohol beim Erhitzen im Rohr auf 105 bis 110° während 10 bis 12 Stunden. Mit heifsem Wasser ist es vom unveränderten Kalisalz des Phenols zu befreien und danach aus Alkohol umzukrystallisiren. Wie in diesem ist es auch in Aether leicht, in kaltem Wasser fast nicht, ziemlich in heifsem Wasser löslich und zeigt den Schmelzpunkt 106°. — *Monobrom-p-nitrophenetol* $C_6H_3Br(NO_2, OC_2H_5)$ läfst sich aus dem entsprechenden Phenolkaliumsalz mit Jodäthyl und Alkohol durch Erhitzen auf 100° während 10 Stunden gewinnen; es krystallisirt aus Alkohol in grofsen hellgelben, bei 98° schmelzenden Nadeln, die hiernach mit dem von Hallock (2) dargestellten Körper der gleichen Zusammensetzung

(1) JB. f. 1867, 618 (Mono- und Dibromnitrophenol). — (2) JB. f. 1881, 585.

isomer sind. — *Dibrom-p-nitrophenetol* $C_6H_2Br_2(NO_2, OC_2H_5)$ kann man aus dem Silbersalz des entsprechenden Phenols nach dem Erhitzen mit Jodäthyl 10 Stunden hindurch auf 100° erhalten; im reinen Zustande bildet es lange quadratische Säulen vom Schmelzpunkt 108°. — *Monobrom-p-anisidin* $C_6H_3(Br, NH_2, OCH_3)$ wird wie die Orthoverbindung aus dem Brom-p-nitroanisol mit dem Unterschiede bereitet, daſs man die Salzsäure zur Reaction etwas concentrirter nimmt; im Uebrigen aber gleich jenem gereinigt. Es stellt ein rothbraunes Oel vor, das in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht löslich ist und beim Aufbewahren sich zu einer theerigen Masse zersetzt; sein *chlorwasserstoffs.* $C_7H_8BrNO . HCl$, *schwefels.* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2SO_4$, *oxals. Salz* $(C_7H_8BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ zeigen weiſse Blättchen und sind im Uebrigen analog den Isomeren darzustellen. — *Monobrom-p-phenetidin* erscheint als dunkles, nicht analysirbares Oel, von welchem das *chlorwasserstoffs.* $C_8H_{10}BrNO . HCl$, *schwefels.* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2SO_4$ und *oxals. Salz* $(C_8H_{10}BrNO)_2 . H_2C_2O_4$ dargestellt wurden, die sämmtlich in Alkohol lösliche Nadeln vorstellen. — *Dibrom-p-anisidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OCH_3)$, aus dem Silbersalz des Nitrophenols mit Jodmethyl (1) am Rückfluſskühler, sodann Behandeln mit Zinn und Salzsäure zu erhalten, kann ganz analog dem Orthoderivat rein gewonnen werden; es bildet eine weiſse porcellanartige Masse, deren Salze *(chlorwasserstoffs., schwefels., oxals.)* wie diejenigen der Orthoverbindung zusammengesetzt sind sowie in Nadeln krystallisiren. Das Oxalat schmilzt bei 195° unter Zersetzung. — *Dibrom-p-phenetidin* $C_6H_2Br_2(NH_2, OC_2H_5)$ endlich schmilzt nach der Reinigung aus Alkohol bei 67°, giebt ein *chlorwasserstoffs.*, *schwefels.* und *oxals. Salz*, sämmtlich in weiſsen Nadeln, die sämmtlich aus Alkohol umkrystallisirbar sind. Das chlorwasserstoffs. Salz wird wie das des Dibrom-p-anisidins sowie der obigen p-Körper durch Wasser zersetzt. — Ueber die Constitutionsformeln obiger Verbindungen siehe das Original S. 73.

H. Kolbe (2) theilte eine bereits vor Jahren gemachte,

(1) Dibrom-p-nitrophenol-Methyläther, siehe JB. f. 1875, 387. — (2) J. pr. Chem. [2] 27, 424.

aber nicht veröffentlichte Untersuchung mit, wonach *Phenetol* sich einfach durch Erhitzen conc. *wässeriger* Lösungen von äthylschwefels. Alkali mit Phenolnatrium erhalten läfst. Man kann sich dazu des Einwirkungsproductes bedienen, welches man durch Mischen gleicher Volume starken Alkohols und conc. Schwefelsäure erhält. Dieses verdünnt man mit Wasser, setzt soviel Natriumcarbonat hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, läfst durch Verdampfen den gröfsten Theil des Natriumsulfats auskrystallisiren, giefst vom diesem ab, versetzt mit einer dicklichen Lösung von Phenolnatrium (mittelst käuflicher Natronlauge von 1,33 spec. Gewicht bereitet und zwar so viel, als der Annahme entspricht, dafs man vom verwendeten Alkohol 50 Proc. ätherschwefels. Salz erhalten hat) und erhitzt unter Druck von 7 atm einige Stunden im Rohr auf 150°. Später wird vom abgeschiedenen Salz abgehoben und rectificirt. — Die Bereitung des *Anisols* geschieht in ganz analoger Weise. — *Nitrophenetol* (1) scheint nur deshalb auf angegebene Art sich nicht bilden zu können, weil bei dem erforderlichen Druck und der Temperatur (150°) die dazu verwendeten Röhren explodiren.

R. Benedikt (2) untersuchte in einer weiteren (3) Mittheilung über *Chlor-* und *Bromoxylderivate* des *Benzols* zunächst die Constitution des *Tribromresochinons* (4), welches Er auch *Debrom-Tribromresorcinbrom* nennt, resp. die Richtigkeit der diesem gegebenen Formel. Zu dem Ende versuchte Er, Tribromresorcinchlor (was Ihm nicht gelang), sowie *Trichlorresorcinbrom* dar und prüfte gleichfalls (5) dessen Verhalten gegen Hitze in der Voraussetzung, dafs es in ein ähnliches Derivat übergehe. Durch die im Folgenden beschriebenen Reactionen fand Er zwar diese Annahme nicht bestätigt, indefs gelang es Ihm trotzdem, das Tribromresochinon im Sinne der bereits (4) angegebenen Formel $C_6HBr_3(OBr)-O-O-C_6HBr_3(OBr)$ zu deuten, wonach der

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 62. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 652; Monatsh. Chem. **4**, 223. — (3) JB. f. 1879, 510 f.; f. 1880, 642 ff. — (4) Vgl. Tribromresorcinbrom, JB. f. 1880, 643 f. — (5) JB. f. 1880, 644.

Körper *Dibromoxyltetrabromdiphenochinon* vorstellt. — *Trichlorresorcinbrom* $C_6Cl_3H(OBr)_3$ wird aus Trichlorresorcin (1) bereitet; dieses wird fein zerrieben, in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salzsäure suspendirt und mit einem Ueberschufs von in Wasser gelöstem Brom gefällt, wonach man die Fällung zweimal aus Chloroform umkrystallisirt. Hiernach bildet der Körper kleine gelbliche, bei 100° schmelzende Krystalle, die bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Trichlorresorcin sich zurückverwandeln. Erhitzt man ihn auf 130 bis 140°, so entbindet er Brom, ohne dafs im Uebrigen eine glatte Umsetzung von Statten ginge. — *Monochlordibromresorcin-Chlorbrom* C_6HClBr_2=(OCl, OBr) läfst sich aus *Tribromresorcin* (2) darstellen, welches letztere zweckmäfsig sich durch Vermischen der Lösungen von 50 g Resorcin in zwei Litern Wasser und 72 ccm (216 g) Brom in einem Liter roher Salzsäure gewinnen läfst. Der entstehende Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auch läfst sich mittelst Resorcin in Eisessig (5 Thln.) und Hinzutropfen von Brom operiren. Dieses Tribromresorcin (50 g) ist sodann zur Ueberführung in Chlordibromresorcin-Chlorbrom mit einer Mischung von gleichen Theilen (500 ccm) Wasser und Salzsäure aufzuschlemmen und mit Chlor zu sättigen. Nachdem der anfangs voluminöse Niederschlag pulverig geworden, saugt man Luft hindurch, um den Ueberschufs von Chlor zu vertreiben, filtrirt, prefst ab und krystallisirt zweimal aus Chloroform um. Das Chlordibromresorcin-Chlorbrom zeigt kleine gelbe Krystalle, die unzersetzt (bei welcher Temperatur? *F.*) schmelzen und deshalb die Formel $C_6HClBr_2(OCl, OBr)$ besitzen, weil sie durch Erwärmen mit Natriumdisulfit in *Monochlordibromresorcin* $C_6HClBr_2(OH)_2$ übergehen. Letzteres schmilzt bei 86°; beim Erhitzen auf 175° giebt jenes ein Molekül Brom ab unter Verwandlung in den Körper $C_6HCl_2BrO_2$, welcher mit kaltem Aether zu waschen und aus Chloroform umzukrystallisiren ist. Derselbe scheint die Constitution $\underline{C_6HClBr(OCl)–O–O(OCl)C_6HClBr}$ sei-

(1) JB. f. 1878, 558. — (2) JB. f. 1876, 627.

nem Verhalten nach zu besitzen und daher *Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon* zu sein; bei 180° bräunt er sich, über 200° schmilzt er unter Zersetzung (Abgabe von Brom). Erwärmt man ihn mit Zinn und Salzsäure, so verwandelt er sich in eine voluminöse weiſse Masse, welche aus Eisessig krystallisirt, bei 265° unter Zersetzung schmilzt und bei der Analyse Zahlen für *Dichlordibromtetraoxydiphenyl* $(OH)_2C_6HClBr-C_6HClBr(OH)_2$ giebt. — *Trichlorphenolchlor* $C_6H_2Cl_3-OCl$ entsteht aus Trichlorphenol in der Art, daſs man es (50 g) in einer starkwandigen Flasche in verdünnter Kalilauge löst, auf 500 ccm verdünnt, mit 500 ccm rauchender Salzsäure das gelöste Phenol wieder in Gestalt eines zarten Breies zur Abscheidung bringt und nunmehr Chlor einleitet. Letzteres geschieht auf die Weise, daſs man zunächst das aus 100 g Braunstein sich entbindende Gas hinzuleitet, darauf die Masse einige Stunden hinstellt, zum zweiten Male und event. zum dritten Male chlorirt. Sobald sich gröſsere zusammenhängende Massen gebildet haben, die durch den Chlorstrom nicht zertheilt werden, bläst man den Ueberschuſs des Gases durch einen Luftstrom fort, zerreibt jene sorgfältig und chlorirt von Neuem so lange, bis der anfangs die ganze Flüssigkeit durchsetzende Niederschlag nur noch ein Viertheil derselben erfüllt. Hiernach wird das Chlor völlig durch Luft vertrieben, wird filtrirt, abgepreſst und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt. Der neue Körper bildet glänzende prismatische Säulen vom Schmelzpunkt 119°, die von Ditscheiner gemessen wurden. a : b : c = 1 : 0,6159 : 0,5073; beobachtete Flächen : 111, 212, 010, 100; beobachtete Winkel : (010) : (111) = 53°46′, (111) : ($\bar{1}$11) = 42°45′. Gegen Schwefelsäure verhält sich dieses Trichlorphenolchlor derart, daſs es beim Erwärmen damit reichlich Salzsäure entbindet unter Bräunung und in Trichlorphenol neben Chloranil zurückverwandelt wird; somit wäre die Zersetzungsgleichung : $3\,C_6H_2Cl_3-OCl + H_2O = C_6Cl_4O_2$ (Chloranil) $+ 2\,C_6H_2Cl_3-OH + 2\,HCl$. — *Trichlorphenolbrom* $C_6H_2Cl_3-OBr$ bildet sich in ganz analoger, für Trichlorphenolchlor angegebenen Weise. Der Körper zeigt kleine, wenig gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 99°, die

beim Erhitzen oberhalb desselben Brom abgeben. Durch Schmelzen unter Schwefelsäure verwandelt er sich in *Trichlorbromphenol*, wonach es sich dem früher beschriebenen Tribromphenolbrom vollkommen analog verhält. — Läfst man auf *Tribromphenol* einen Strom von Chlor in oben beschriebener Weise einwirken, so erhält man kein glattes Resultat. Es scheint, dafs gleichzeitig die Körper : Tribromphenolbrom, Monochlordibromphenolbrom, Dichlormonobromphenolbrom und vielleicht noch chlorreichere Producte dabei entstehen. — Nebenbei theilte Derselbe mit, dafs ein Handels-*Trichlorphenol*, welches durch Einleiten von Chlor in verflüssigtes sowie auf 80° erwärmtes Phenol bereitet war, sich in Alkali nicht völlig löste; das Unlösliche erwies sich als *Tetrachlorbenzol* und zwar wahrscheinlich als das „benachbarte" (1), es schmolz bei 42°.

R. Benedikt und M. v. Schmidt (2) veröffentlichten Notizen über *Halogenderivate* von *Phenolen*. Sie haben zunächst die nach Obigem schon von Benedikt studirte Einwirkung von Chlor auf *Tribromphenol* mit der Modification weiter studirt, dafs sie das Gas in eine Chloroformlösung von Tribromphenol, anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur, später beim Siedepunkt des Gemisches einleiteten; wodurch sie keine Verdrängung des Broms durch Chlor beobachten konnten. In eisessigs. Lösung dagegen fand eine *vollständige* Verdrängung statt unter Entstehung von Chloranil. — Bei der Einwirkung von Jodkalium in wässeriger Lösung auf Tribromphenol erhält man gar kein Resultat, bei der auf *Tribromresorcin* ebenfalls kein bemerkenswerthes. In diesem Falle schied sich nur etwas Jod aus; hingegen gelang es, aus *Tribromphloroglucin* (10 Thln.) beim Kochen mit Wasser (15 Thln.) und (8 bis 10 Thln.) Jodkalium *Monobromdijodphloroglucin* $C_6BrJ_2(OH)_3$ zu erhalten. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt die Verbindung (welche als Niederschlag ausfällt) bräunliche Nadeln, die beim Erhitzen Jod abgeben, ohne zuvor zu schmelzen. Bei Anwendung einer gröfseren Menge Jodkalium (7 Mol. auf 1 Mol. Tribromphloroglucin) wird sämmt-

(1) JB. f. 1877, 408. — (2) Monatsh. Chem. 4, 604.

liches Brom verdrängt und man erhält lediglich Phloroglucin. — Endlich wurde die Einwirkung von Chlor auf *Pentachlorphenol* untersucht und zu dem Zwecke letzteres nach folgender modificirten (1) Methode dargestellt. Man bringt zunächst 5 Thle. käufliches Trichlorphenol mit 1 Thl. Antimonchlorür im Paraffinbade am Kühlrohr bei 200 bis 220° zusammen, gießt das schwarze Product in verdünnte Sodalösung, kocht, filtrirt ab und wiederholt die Operation so lange, als noch etwas in Lösung geht. Die Filtrate werden mit Salzsäure ausgefällt und die Niederschläge nach dem Abpressen zunächst aus verdünntem Alkohol, sodann aus Chloroform umkrystallisirt (Ausbeute 30 Proc.). Chlorirt man dieses Pentachlorphenol in der oben für Trichlorphenol beschriebenen Weise, so erhält man nach mehrstündiger Einwirkung ein zu Thränen reizendes Oel, das nicht weiter untersucht wurde; einmal erschien statt dessen eine feste Substanz, welche aus siedendem Ligroïn in großen gelben, bei 46° schmelzenden Krystallen der Formel C_6Cl_6O krystallisirte und durch Zinn und Salzsäure in Pentachlorphenol zurückverwandelt wurde. Es scheint indeß nicht, daß diese Verbindung *Pentachlorphenolchlor* gewesen sei; wenigstens wurde sie nicht sorgfältiger studirt und es gelang auch nicht, dieselbe mit dem *Hexachlorphenol* von Langer (2) zu vergleichen, da beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pentachlorphenol in Eisessig wesentlich nicht dieses, sondern ein Additionsproduct : *Hexachlorphenolchlorid* $C_6Cl_5OCl . Cl_2$ entstand. Dasselbe bildet zollgroße farblose bis weingelbe, bei 102° schmelzende Säulen, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren; Kali löst es zu einer gelben Flüssigkeit; Zinn und Salzsäure reducirt es zu Pentachlorphenol.

Th. Chandelon (3) studirte die Einwirkung von stark alkalischem Natriumhypochlorit auf *Phenol* (4) genauer. Er fand, daß bei Anwendung titrirter Lösungen man sowohl Mono-, Di- als Trichlorphenol erhalten könne, zweckmäßig mit drei-

(1) Merz und Weith, JB. f. 1872, 394 f. — (2) Pentachlorphenolchlor, JB. f. 1882, 506. — (3) Ber. 1883, 1749. — (4) JB. f. 1882, 671 f.

procentigen, sowohl Phenol- als Hypochloritlösungen. Bei Mischungen molekularer Mengen für *Monochlorphenol* erhielt Er einen bei 176 bis 177° siedenden Körper, der sich identisch mit dem von Faust und Müller (1) erhaltenen Chlorphenol erwies und zwar hauptsächlich durch die Ueberführung in das bei 110 bis 111° schmelzende Monochlordinitrophenol (2). Mit entsprechend gröſseren Mengen Hypochlorit entstand sowohl das *Dichlorphenol* vom Schmelzpunkt 41 bis 42° und Siedepunkt 209 bis 211° (3), welches durch Salpetersäure in das bei 120° schmelzende Nitroderivat (4) überging, als auch das von Seifart (5) beschriebene *Dichlorphenol* vom Siedepunkt 217 bis 218° sowie Schmelzpunkt 65°. — Die Structur des früher (6) beschriebenen *Trichlorphenols* ist nach Ihm die eines *o-o-p*-Derivats, daher gleich $C_6H_2(OH_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Cl_{[6]})$.

F. Fittica (7) erhielt ein neues: *viertes Monobromphenol*, dessen Existenz wie die der früher von Ihm dargestellten Nitrobenzoësäuren (8) sowie Nitrophenole (9) der Kekulé'schen Benzolhypothese zuwiderläuft, in folgender Weise: 10 g Phenol werden in 10 g absolutem Alkohol aufgelöst und danach unter Abkühlen mit kaltem Wasser durch ein trichterförmig erweitertes Haarröhrchen 17 g Brom hinzugebracht. Die letztere Anordnung ist nöthig, da selbst bei tropfenweisem Eingieſsen des Broms eine sehr heftige Reaction mit erheblicher Temperaturerhöhung erfolgt, welche letztere die Bildung des neuen Körpers verhindert. Die Reactionstemperatur darf 20° nicht überschreiten; nach der Einwirkung gieſst man wie üblich in Wasser, wäscht das sich abscheidende Oel anfangs mit diesem, sodann mit verdünntem Natriumcarbonat, endlich wieder Wasser, trocknet und rectificirt. Hierbei lieſs sich aus den zunächst bis 240° siedenden Antheilen, sofern man in *kleinen Antheilen* operirt, das vierte Monobromphenol vom Siedepunkt 236 bis 238°

(1) JB. f. 1872, 392 f. — (2) Müller, JB. f. 1873, 407 f. (β-Chlordinitrophenol). — (3) F. Fischer, JB. f. 1868, 456. — (4) Daselbst, 457. — (5) JB. f. 1869, 436. — (6) JB. f. 1882, 671 f. — (7) J. pr. Chem. [2] 26, 176. — (8) JB. f. 1878, 752, 757. — (9) JB. f. 1880, 628; f. 1881, 540.

abscheiden. In gröfseren Mengen kann man die Substanz nicht rectificiren ohne Gefahr zu laufen, dafs das Ganze sich zersetzt. Obschon der Siedepunkt des neuen Bromphenols der gleiche wie der des p-Bromphenols (1) ist, so kann es schon deshalb mit diesem nicht als identisch betrachtet werden, weil es bei einer Temperatur selbst von —10 bis 12° nicht zum Erstarren zu bringen ist, während p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist. Gegenüber Salpetersäure verhält sich das neue Product in Vergleich mit seinen Isomeren total abweichend. Es liefert keines von den bekannten (2), resp. aus den bekannten Bromphenolen dargestellten Nitroderivaten, sondern nach der gewöhnlichen, von Körner (2), angewendeten Nitrirung in Eisessig eine *Molekülverbindung* (3) von Mono- und Dinitrobromphenol. Diese : *Monobromnitro-dinitrophenol* $C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$ entsteht, wenn man eine Lösung von 1 Thl. des Bromphenols in 3 Thln. Eisessig auf Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht tröpfelt und die anfangs ölige Verbindung an einem kühlen Ort zum Erstarren bringt. Man kann sie danach vorsichtig, aber nur ein einziges Mal, aus warmem (nicht kochendem) Alkohol umkrystallisiren; durch wiederholte Behandlung damit erleidet sie Zersetzung. Sie schmilzt zwischen 60 und 65°. Bringt man dieselbe mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht in der Wärme zusammen, so verwandelt sie sich in 2 Mol. *Monobromdinitrophenol*, einen Körper, der sich mit den bekannten der gleichen Zusammensetzung (4) als isomer erwies. Nach der Abscheidung durch Wasser aus dem Rohproduct und Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint er in gelben derben, bei 108 bis 110° schmelzenden Prismen, welche in letzterem schwierig löslich sind. Die gleiche Verbindung entsteht übrigens einfacher aus der obigen Molekülverbindung durch Kochen mit Barytwasser während einiger Zeit; nach dem Ab-

(1) Fittig und Mager, JB. f. 1871, 461. — (2) Körner, JB. f. 1875, 336; Armstrong und Prevost, JB. f. 1874, 461 f.; Körner, JB. f. 1875, 335, 340. — (3) Siehe die JB. f. 1878, 752 erwähnte Abhandlung. — (4) JB. f. 1875, 335, 336; f. 1874, 461 f.

filtriren in der Siedehitze ist sodann der Rückstand mit Salzsäure zu zersetzen. Das Filtrat von dieser Behandlung liefert indefs keineswegs Monobrommononitrophenol, sondern eigenthümlicher Weise eine neue und zwar beständigere *Molekülverbindung*. Dieselbe besteht aus 2 Mol. *Monobromnitro-* und 1 Mol. *Monobromdinitrophenol* : $2\,C_6H_3Br(NO_2)OH\,.\,C_6H_2Br(NO_2)_2OH$; zur Reindarstellung fällt man das obige Filtrat mit Salzsäure und krystallisirt die sich abscheidende amorphe, etwas schmierige Masse aus verdünntem Alkohol mehrfach um. Bei dieser Operation zersetzt sie sich nicht; sie schmilzt danach wie zuvor bei 68 bis 70° und zeigt im Uebrigen kleine sternförmig vereinigte gelbe Nadeln, welche Haut, Papier u. s. w. intensiv gelb färben. — Aufser den obigen Nitroverbindungen wurden noch zwei neue, aber nicht genauer untersuchte, erhalten. Die eine liefs sich einmal beim Behandeln des vierten Bromphenols nach dem Auflösen in einem gleichen Volumen Eisessig mit einem Salpetersäuregemisch aus gleichen Volumen der Säure von 1,4 und 1,2 gewinnen. Sie schmolz zwischen 50 und 55° und gab analytische Zahlen für ein *Monobrommononitrophenol*, obschon ihr chemisches Verhalten eher für eine Molekülverbindung sprach. Das zweite Nitroproduct entstand aus dem Bromphenol ohne Verdünnung direct durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht; dieses schmolz constant bei 118°. — Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat geht das *vierte Bromphenol* wie die Isomeren in ein Gemenge von hauptsächlich Resorcin nebst wenig Brenzcatechin über. — Endlich ist zu erwähnen, dafs der über 240° siedende Antheil des Rohproducts von der obigen Darstellung des neuen Bromphenols mit Wasserdampf destillirt ein Oel gab, welches bei niederer Temperatur krystallisirte : ein fast reines *Dibromphenol*.

F. Grünling (1) hat das *p-Monobromphenol* (Schmelzkunkt 64°) (2) gemessen. Es krystallisirt tetragonal; a : c = 1 : 0,4555. Beobachtete Formen : (111) P, (100) ∞P∞, (131) ⅓3P3. Die Krystalle sind erheblich tafelförmig nach einer

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 582. — (2) JB. f. 1875, 417.

der Flächen (111). Beobachteter Winkel : (111) : (1$\bar{1}$1) = 45°2'. Die Krystalle sind ohne Spaltbarkeit sowie farblos. Doppelbrechung positiv, aber nicht sehr stark.

C. Schall (1) bedient sich zur Darstellung von *Monojodphenol* der Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium. Zu dem Zwecke werden 20 g im Wasserstoffstrom bei 300° getrocknetes und zerriebenes Phenolnatrium in 300 ccm vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirtem Schwefelkohlenstoff suspendirt, sodann in kleinen Antheilen gepulvertes, über Schwefelsäure getrocknetes Jod (im Kolben) unter stetigem Umschwenken hinzugefügt. Sobald die violette Farbe des Jods stationär bleibt, filtrirt man den Schwefelkohlenstoff vom abgeschiedenen Jodnatrium ab, entfernt jenen durch Destillation, versetzt mit unzureichenden Mengen Kalilauge, schüttelt mit Aether aus (wodurch Phenol allerdings neben Jodphenol entfernt wird), zersetzt die Kalilösung mit Schwefelsäure und destillirt im Dampfstrom. Auf die Weise gewinnt man wesentlich *o-Monojodphenol*, allerdings neben etwas *Dijod-* und einer Spur *Trijodphenol*. — Das *Dijodphenol* erhält man aus dem mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschenen, gröfstentheils aus Jodnatrium bestehendem Rückstand durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Behandeln mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit. Das anfangs ausfallende Oel ist mit Wasserdampf zu destilliren, wodurch man Krystalle vom Schmelzp. 68°, die aus Alkohol umzukrystallisiren sind, erhält. Es ist isomer mit dem früher (2) erhaltenen Dijodphenol. Das *Acetylderivat* (mittelst Acetylchlorid) $C_6H_5J_2O(C_2H_3O)$ zeigt aus Eisessig säulenförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 107°; das in analoger Weise bereitete und umkrystallisirte *Benzoylderivat* $C_6H_3J_2O(C_6H_5CO)$ schmilzt bei 95 bis 96°; das *Kalisalz* bildet aus Aether Nadeln. — Mit trocknem und in einer Kältemischung verflüssigtem Untersalpetersäureanhydrid (aus 6 g Bleinitrat bereitet) giebt Phenolnatrium (7 g) unter Ausstofsung von nitrosen

(1) Ber. 1888, 1897, 1902. — (2) Schmelzp. 150°, JB. f. 1869, 429 (Hlasiwetz und Weselsky).

Dämpfen *o-Nitrophenol*, welches wie üblich mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann, und *p-Nitrophenol*, welches bei diesem Procefs bekanntlich im Kolbenrückstande verbleibt. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt : $2NO_2$ + C_6H_5ONa = $C_6H_4(NO_2)OH$ + $NaNO_2$. — Läfst man Chlor auf *β-Naphtolnatrium* einwirken, welches letztere vorher im Wasserstoffstrom zu trocknen ist und übrigens in der gleichen, wie oben beschriebenen Weise, so tritt eine energische Absorption ein unter Entstehung eines neuen *Monochlor-β-naphtols* vom Schmelzpunkt 68°, welches aus dem Rohproducte durch einen Dampfstrom abzuscheiden ist.

F. Pfaff (1) studirte das Verhalten bromhaltiger Abkömmlinge des *m-Mononitrophenols* gegen Zinn und Salzsäure sowie Zinnchlorür. — Mischt man fein zerriebenes m-Mononitrophenol mit der berechneten Menge Brom und schüttelt die Mischung heftig um, so erhält man *Monobrom-m-nitrophenol*, welches nach 24 stündigem Stehen der Masse durch Absaugen von einem Oele (aus welchem über Schwefelsäure sich noch weitere Krystalle der Verbindung abscheiden) und Umkrystallisiren des festen Products aus gleichen Volumen conc. Salzsäure und Wasser zu entziehen ist. Der Körper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 110°, die in heifsem Wasser sowie Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther schwer löslich sind. Sehr eigenthümlicher Weise wird diese Verbindung durch Zinn und Salzsäure in üblicher Art nicht zu einem Bromamidoderivat, sondern zu einem *Monoamidophenol* reducirt, das durch Behandeln mit salpetriger Säure in *Resorcin* überging. Auch die Einwirkung von Zinnchlorür auf das Bromnitrophenol führte zu gleichem Ziele, resp. Elimination des Broms und das Gleiche geschah bei der Reduction des *Monobrom-m-nitrophenol-Methyläthers*. Dieser $C_6H_3(Br, NO_2, OCH_3)$ läfst sich in gebräuchlicher Weise mittelst Kali (1 Mol.) und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung durch Kochen während acht Tage am Rückflufskühler erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom

(1) Ber. 1883, 611.

Schmelzpunkt 103 bis 104°, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die daraus durch Zinn und Salzsäure entstehende bromfreie Base wurde bis jetzt nicht näher untersucht, zum Vergleich indeſs mit ihr das *m-Anisidin* $C_6H(OCH_3, NH_2)$ aus m-Nitroanisol mit demselben Reductionsmittel bereitet. Dasselbe bildet ein bei 251° (corr.) siedendes Oel, dessen *chlorwasserstoffs. Salz* gut krystallisirt. — *Monobrom-m-nitrophenolkalium* $C_6H_3(Br, NO_2, OK) . 2 H_2O$ ist ein rothes, aus Alkohol gut krystallisirendes Salz, das über Schwefelsäure unter Braunwerden sein Krystallwasser verliert. Das *Natriumsalz* $C_6H_3(Br, NO_2, ONa) . H_2O$ ist gelbroth; es verändert beim Verlust des Krystallwassers seine Farbe nicht. — Im Anschluſs an obige Mittheilungen berichtete Derselbe über ein neues *Mononitroxylenol* $C_6H_2[NO_2, OH, (CH_3)_2]$, welches Er aus dem *Dinitro-m-xylol* (1) nach vorhergehender Ueberführung mittelst Schwefelammonium in Nitroxylidin gewann. Man fügt zu 8 g des letzteren in schwefels. Lösung (80 g Schwefelsäure enthaltend), welche zu 800 ccm verdünnt wurde, unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz sowie beständigem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und kocht am Rückfluſskühler während drei Stunden. Nach Beendigung der Gasentbindung wird von wenig Harz abfiltrirt und die beim Erkalten des Filtrats sich absondernden gelben Nadeln aus kochender Salzsäure umkrystallisirt. Aus der ersteren Mutterlauge läſst sich durch Ausschütteln mit Aether noch die gleiche Verbindung gewinnen. Dieses Nitroxylenol schmilzt bei 95°, löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt.

F. Schütt (2) machte gegenüber den obigen Angaben von Pfaff eine Mittheilung, wonach *p-Monobrom-o-nitrophenol* (3) beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure das Brom nicht verliert, sondern in *p-Monobrom-o-amidophenol* übergeht. Um

(1) Fittig u. s. w. Dinitroxylol aus Steinkohlentheeroxylol, JB. f. 1867, 698 f. — (2) Ber. 1888, 2069. — (3) Brunck'sches Brom-o-nitrophenol? JB. f. 1867, 619.

dieses zu gewinnen, fällt man das Rohproduct mit Schwefelwasserstoff, verdampft, neutralisirt mit kohlens. Ammon, filtrirt heifs ab und krystallisirt die ausfallenden Nadeln aus heifsem Wasser um. Dieselben sind später mit Eiswasser zu waschen und über Schwefelsäure zu trocknen. Sie zeigen eine schwach gelbliche Färbung, sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in anderen Mitteln schwieriger löslich; aus Schwefelkohlenstoff fallen sie in Blättchen aus. Ihre wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid tief kirschroth, die alkoholische durch Mineralsäuren rosenroth, durch Ameisensäure gelbroth.

W. Böttcher (1) untersuchte sogenannte „Umlagerungen" (2) bei Derivaten des *o-Mononitrophenols*. — *o-Mononitrophenol-Acetyläther (o-Nitrophenolacetat* $C_6H_4(OCOCH_3, NO_2)$ giebt bei der Reduction keine Umlagerung; er selbst wurde aus dem trocknen Natriumsalz des o-Nitrophenols dargestellt, welches durch alkoholisches Natron aus der alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol als rothes Pulver ausgefällt wird. Dieses wird in kleinen Antheilen in eine ätherische Lösung einer äquivalenten Menge Acetylchlorid eingetragen; nach kurzer Zeit resp. Beendigung der Reaction ist mit Wasser zu versetzen, die ätherische Lösung mit ganz verdünnter Sodalösung zu schütteln und der Aether zu verdunsten. Dieser scheidet sodann die Verbindung in langen wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, die auch in Alkohol und Benzol (leicht) löslich sind, in Wasser sich nicht lösen, bei 40 bis 41° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 253° sieden. Reductionsmittel spalten aus diesem Körper zunächst die Acetylgruppe ab, wonach Reduction zu Amidophenol erfolgt. — *α-Mononitro-β-naphtol-Benzoyläther (α-Nitro-β-naphtolbenzoat)* $C_{10}H_{16}(NO_{2[\alpha]}, OCOC_6H_{5[\beta]})$ erfährt dagegen bei der Reduction eine Umlagerung im gewünschten Sinne. Die Verbindung selbst wurde aus α-Mononitro-β-naphtol (3) vermittelst des Natriumsalzes analog der Phenolverbindung bereitet, jedoch mit dem Unterschiede, dafs nach der Einwirkung

(1) Ber. 1888, 1988. — (2) Dieser JB.: Böttcher, Anhydrobenzamidophenol, S. 911. — (3) JB. f. 1877, 579 (Mononitro-β-naphtol).

der Aether abdestillirt, der gelbliche Rückstand mit Wasser zerrieben mehrere Stunden hindurch hingestellt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und endlich aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt wurde. Der neue Körper zeigt farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 142°, die mit Ausnahme von Wasser in den gebräuchlichen Mitteln sich lösen; durch Zinn und Salzsäure wird es nicht, durch längeres Kochen mit Zinkstaub in Eisessig dagegen reducirt. Man behandelt damit, bis die rothe Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtrirt heifs, versetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser, übergiefst die abgeschiedenen farbigen Flocken bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt das Filtrat durch Ansäuern und krystallisirt den ausfallenden weifsen Niederschlag aus Alkohol um. Die so erhaltene Verbindung ist *Benzoyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(OH, NHCOC_6H_5)$; sie erscheint in kleinen farblosen, bei 245° schmelzenden Blättchen, die übrigens in Ammoniak unlöslich sind. Neben dieser bildet sich eine Anhydroverbindung : *Benzenyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6{=}(-O-, -N{=}){\equiv}C-C_6H_5$, welche bei der oben beschriebenen Behandlung mit Natronlauge auf dem Filter hinterbleibt. Dieselbe bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Petroleumäther sowie Sublimation lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136°. Der gleiche Körper entsteht auch aus dem obigen Benzoylamidonaphtol durch vorsichtiges Erhitzen für sich; in Wasser ist er nicht, jedoch in concentrirten Säuren unverändert löslich; sämmtliche Lösungen desselben zeigen eine schöne blaue Fluorescenz. Versetzt man eine Lösung dieser Anhydrobase in starker alkoholischer Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich das *Platinsalz* $[C_{10}H_6{=}(-O-, -N{=}){\equiv}C-C_6H_5 . HCl]_2 . PtCl_4$ in gelben Nadeln aus, die sowohl durch Wasser als Alkohol zersetzlich sind. Durch Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure auf 190° spaltet sie sich in Benzoësäure und andere, nicht näher nachgewiesene Verbindungen. — Auch *α-Mononitro-β-naphtol-Acetyläther (α-Nitro-β-naphtolacetat)* zeigt eine Umlagerung bei der Reduction; derselbe, $C_{10}H_6(NO_{2[\alpha]}OCOCH_{3[\beta]})$, ist ganz analog dem oben beschriebenen o-Nitrophenolacetat darzustellen; er bildet aus Petro-

leumäther umkrystallisirt lange farblose, bei 61° schmelzende Nadeln, die in Wasser sowie Alkalien sich nicht lösen. Diese liefern mit Zinkstaub und Eisessig in der oben für die Benzoylverbindung angegebenen Weise *Acetyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(OH, NHCOCH_3)$, welches aus der später alkalisch zu machenden Lösung durch Säuren ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 225°; durch Sublimation im Tiegel geben sie ein Oel, welches nach der Analyse des *Platinsalzes* $(C_{12}H_9ON . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ *Aethenyl-α-amido-β-naphtol* $C_{10}H_6(-O-, -N=)\equiv C-CH_3$ sind. Die gleiche Substanz wird als ein in Alkali lösliches Nebenproduct der soeben beschriebenen Acetylverbindung erhalten.

Ch. W. Dabney (1) berichtete über eine *Isopikraminsäure*, welche Er ausgehend von *α-m-Mononitrosalicylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]})$ (2) erhielt. Zur Bereitung dieser letzteren nitrirte Er nach der Methode von Hübner (3) derart, daſs Er in ein Gemisch von 10 g rauchender Salpetersäure und 10 bis 12 g Eisessig unter Abkühlung auf etwa 6° allmählich 10 g Salicyläure eintrug. Später gieſst man in 250 ccm kalten Wassers. Zur Trennung von der gleichzeitig entstehenden isomeren β-Säure löste Er das Gemisch in einem groſsen Ueberschuſs von warmem Wasser und setzte die Lösung der Wintertemperatur aus; es scheidet sich hierbei die α-Säure (welche unterhalb 0° beträchtlich weniger in Wasser löslich ist als die β-Säure) ziemlich vollständig aus. Zur weiteren Scheidung resp. Reindarstellung bedient man sich der Baryumsalze, von denen dasjenige der β-Säure in Wasser am schwierigsten löslich ist. Das α-Salz krystallisirt aus der Mutterlauge in strohgelben Bündeln. Die hieraus bereitete freie α-m-Nitrosalicylsäure wurde sodann in *α-m-Monoamidosalicylsäure* mit Zinn und Salzsäure verwandelt, deren *chlorwasserstoffs. Salz* $C_6H_3(COOH, OH, NH_2) . HCl$ in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die sich leicht bräunen. Die freie Amidosäure ist

(1) Am. Chem. J. 3, 20. — (2) α-o-Hydroxy-m-nitrobenzoësäure, JB. f. 1877, 749. — (3) In der JB. f. 1879, 681 erwähnten Abhandlung.

ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht zu erhalten. Wird das salzs. Salz nach dem Trocknen und Pulvern zu gleichen Molekülen mit Benzoylchlorid auf 170 bis 180° erhitzt, so erhält man *α-Benzoylamidosalicylsäure* $C_6H_3(COOH, OH, NHCOC_6H_5)$, wenigstens der Hauptsache nach, während als Nebenproducte sich noch zwei nicht näher untersuchte Verbindungen bilden. Zur Reindarstellung des Benzoylderivats wird das Rohproduct unter Wasser bis zur Zersetzung des unveränderten Benzoylchlorids geknetet und danach die hierdurch resultirende Benzoësäure abgewaschen. In heifsem Wasser sind die neuen Verbindungen unlöslich; um sie von dem Rest Benzoësäure zu befreien, mufs man das Ganze in starker Essigsäure lösen, mit Wasser ausfällen, mit diesem waschen und mit einer warmen Lösung von Barythydrat behandeln. Die danach resultirende röthliche Lösung wird abfiltrirt, mit Kohlensäure gefällt, abermals abfiltrirt, verdampft und werden die resultirenden Baryumsalze wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das *Baryumsalz* ($+ 6 H_2O$) der Benzoylverbindung, welches gegenüber den Nebenproducten am schwerlöslichsten ist, rein. Dasselbe krystallisirt in grofsen warzenförmigen Aggregaten von kurzen weifsen Nadeln; durch Zersetzung desselben erhält man die *α-Benzoyl-m-amidosalicylsäure* und zwar vom Schmelzpunkt 252°, welche in Essigsäure leicht löslich ist, ohne indefs gut daraus zu krystallisiren; aus ihren Salzen fällt sie in Form eines weifsen, mikrokrystallinischen Pulvers nieder. Ihr *Calciumsalz* ist wasserfrei und zeigt wenig ausgebildete Nadeln. Behandelt man dieses Benzoylderivat mit Salpetersäure, so verliert der Körper die Carboxylgruppe unter Entstehung von *Benzoyl-p-amidodinitrophenol* (besser *Dinitrobenzoylamidophenol*) $C_6H_2(OH, (NO_2)_2, NHCOC_6H_5)$. Die Operation vollzieht sich zweckmäfsig derart, dafs α-Benzoyl-m-amidosalicylsäure in 20 bis 30 Thln. Eisessig aufgelöst, zu je 100 ccm der Lösung 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure (? auf wieviel g Substanz ?) hinzugefügt, das Gemisch auf circa 80° erwärmt und nach Eintreten einer schönen hellgelben Färbung sogleich in das Vierfachen seines Gewichts Wasser gegossen wurde. Selbst bei

dieser vorsichtigen Behandlung erhält man nur wenig Ausbeute. Aus Alkohol gereinigt erscheint die neue Verbindung in glänzenden gelben Tafeln, die oberhalb 150° gelbe Dämpfe entweichen lassen und danach bei 250° schmelzen. Das *Kaliumsalz* (+ H_2O) kann mittelst Kaliumcarbonat bereitet werden; es ist in Wasser sehr leicht löslich und daher zweckmäfsig aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren; es bildet schöne hellrothe Nadeln mit Goldglanz. Das wasserfreie Salz ist dunkel ziegelroth. Das *Baryumsalz* (+ $3H_2O$) läfst sich analog mittelst Baryumcarbonat bereiten; es zeigt hellrothe goldglänzende Nadeln. Das *Calciumsalz* (+ $4^1/_2 H_2O$) ist demselben ähnlich; das (dunkelrothe) *Bleisalz* scheint wasserfrei zu sein. Mit dem von Güfsefeld (1) dargestellten m-Mononitrobenz-p-amidonitrophenol ist das in Rede stehende Phenol isomer; diefs ergab sich aufser durch seine physikalischen Eigenschaften durch das Zersetzungsproduct mittelst Chlorwasserstoffsäure (bei 130°), welches sich als Benzoësäure herausstellte. Daneben entsteht freies *Di-o-nitro-p-amidophenol (Isopikraminsäure)* $C_6H_2[OH, (NO_2)_2NH_2]$ (2), das aus dem Filtrat von der Abscheidung der Benzoësäure durch Verdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Wasser zu erhalten war. Dasselbe erscheint in braungelben goldglänzenden feinen Nadeln, die in Alkohol leicht, in Benzol und Petroleumäther weniger löslich sind. Die Lösungen zeigen kirschrothe Farbe. Der Körper schmilzt bei 170°, aber anscheinend unter Zersetzung; er vereinigt sich nicht nur mit Alkalien, sondern auch wie es scheint mit Säuren. Das *Kaliumsalz* (mittetst Kaliumcarbonat) krystallisirt aus Alkohol in blauschwarzen wasserfreien Nadeln. Das Phenol selbst ist viel schwieriger löslich in Wasser als die ihm isomere *Pikraminsäure*; von letzterer lösen 100 g 0,14 g; von ersterem 100 g 0,082 g.

(1) JB. f. 1881, 531; siehe auch Haarhaus, JB. f. 1881, 534 (Pikraminbenzoat) sowie Stünkel, daselbst, 532 (Dinitro-o-benzamidophenol). — (2) Vgl. übrigens Stuckenberg, JB. f. 1877, 553.

F. A. Kalckhoff (1) hat aus *Amidophenolen* eine Reihe von harnstoffartigen Verbindungen beschrieben, worüber bereits berichtet wurde (2). Des Weiteren studirte Er ferner (3) das *o-Monoamidophenol*; dieses giebt als salzs. Salz mit Kaliumxanthogenat schon bei gewöhnlicher Temperatur das von Dünner (4) sowie Bendix (5) auf anderem Wege erhaltene *Oxyphenylsenföl*, welches nach Ihm bei 193° schmilzt. Mit Silbernitrat liefert es die *Silberverbindung* C_7H_4AgNOS. Aus diesem wie anderen Gründen schien dieses sogenannte Senföl keines zu sein, zumal es sich in Alkalien löste. Durch die Darstellung folgender Derivate wurde vielmehr seine Constitution als *Thiocarbimidophenol* C_6H_4=(-N=, -O-)≡C(SH) ermittelt. Erhitzt man nämlich dasselbe mit Anilin bis zum Siedepunkte des letzteren, so entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und nach Beendigung der Reaction läßt sich aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether *Anilidocarbamidophenol* C_6H_4(-N=, -O-)≡CNH(C_6H_5) ausziehen. Dieses erwies sich als unlöslich in Alkalien; es zeigt im Uebrigen weiße oder (meist) röthlich gefärbte lange, bei 173° schmelzende Nadeln, die sublimationsfähig sind und sich in Alkohol, Aether wie Eisessig leicht, in Wasser nicht lösen. Auch aus *o-Oxyphenylthioharnstoff* (6) bildet sich dieses Phenolderivat in gleicher Weise. — In analoger Art entsteht *Methylanilidocarbamidophenol* C_6H_4(-N=, -O-)≡C-N (C_6H_5, CH_3) mittelst Methylanilin und zwar als farbloses, intensiv blau fluorescirendes, syrupöses Liquidum, das oberhalb 360° destillirt. — *Acetthiocarbamidophenol* C_6H_4(-N=, -O-)≡C-S (C_2H_3O) läßt sich aus dem Thiocarbamidophenol mittelst Essigsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen bis zur vollständigen Lösung und spätere Digestion im Wasserbade gewinnen. Man erhält beim Erkalten der Masse große durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 120°, die in Alkalien wie in Wasser unlöslich sind, dagegen aus Alkohol oder Eisessig umkrystallirt werden

(1) Ber. 1883, 374. — (2) Dieser JB. S. 492. — (3) Ber. 1883, 1825. — (4) JB. f. 1876, 762. — (5) JB. f. 1878, 552. — (6) Orthooxyphenylsulfoharnstoff, daselbst.

können. Benzoylchlorid gab nicht dem Essigsäureanhydrid analog ein Benzoylderivat, sondern in diesem Falle trat Abspaltung von Kohlenstoff und Schwefel ein, wonach zwei Körper: *o-Benzamidobenzoylphenol* (1) und *Benzenylamidophenol (Phenylcarbamidophenol)* (2) sich bildeten. Jenem, für den Stünkel (2) den Schmelzpunkt 176° beobachtet hatte, giebt Er den Schmelzpunkt 182°. — *o-Oxycarbamidophenol* $C_6H_4{=}(-N{=}, -O-){\equiv}C(OH)$ hält Er mit dem von Groenvik (3) aus Chlorkohlensäureäther und o-Amidophenol entstehendem Product *(Oxycarbanil?)* identisch; nach Ihm schmilzt es bei 137° und sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Acetylderivat* (durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bereitet) krystallisirt gleichfalls in Blättchen, die in Wasser und Alkalien nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind. — *o-Oxythiocarbanilid (o-Oxyphenylphenylthioharnstoff)* $CS(NHC_6H_4OH, NHC_6H_5)$ ist fast analog dem Paraderivat (4) nur mit dem Unterschiede zu gewinnen, dafs man zur Reaction etwas weniger als die berechnete Menge Senföl nimmt und bei gewöhnlicher Temperatur reagirt, so lange bis der Geruch des letzteren verschwunden ist. Später giefst man in Wasser, setzt Alkali hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die ausgefallene Substanz ist aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach sie weifse perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 146° zeigt. Auf dem Filter blieb ein Nebenproduct: *Anilidocarbamidophenol* (siehe oben). Letzteres liefs sich auch durch Erhitzen für sich sowie Behandeln mit Quecksilberoxyd aus obigem Harnstoff erhalten. Auch weitere Harnstoffderivate des *p-Amidophenols* beschrieb Derselbe (5). *Di-p-oxyphenylthioharnstoff* $CS(NH{-}C_6H_4{-}OH)_2$ entsteht durch Digestion von p-Amidophenol mit Schwefelkohlenstoff; er krystallisirt aus Wasser in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 222° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen und in

(1) Stünkel (nicht Morse und Gülsefeld, wie im Original citirt), JB. f. 1881, 532: o-Benzamidophenolbenzoat, wo die dort stehende Formel in $C_6H_4(OCOC_6H_5)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[2]}$ umzuwandeln ist. — (2) Stünkel, daselbst. — (3) JB. f. 1876, 747 f. — (4) Dieser JB. S. 492. — (5) Vgl. daselbst.

Alkalien wie Alkohol sehr leicht löslich sind. Durch Quecksilberoxyd wird er leicht entschwefelt; kocht man ihn mit Essigsäureanhydrid, so geht er in *p-Acetoxyphenylsenföl* $C_7H_9NO_2S$ über, welches letztere aus dem erkalteten Rohproduct durch Hinzufügen von 1½ bis 2 Vol. Wasser sowie Umkrystallisiren des ausfallenden, allmählich erstarrenden Oels aus Alkohol rein zu erhalten ist. In diesem Zustande bildet es weiſse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 36°, die in Wasser und Alkalien nicht, in anderen Mitteln löslich sind sowie beim Zusammenreiben mit Anilin in *p-Acetoxythiocarbanilid* $CS(NHC_6H_5, NH C_6H_4-OC_2H_3O)$ übergehen. Dieses ist geschmacklos, schmilzt bei 137° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Senföl. Bringt man p-Acetoxyphenylsenföl mit m-Brom-p-toluidin zusammen, so erhält man *p-Acetoxyphenyl-m-brom-p-tolylthioharnstoff* $CS(NHC_6H_3BrCH_3, NHC_6H_4OC_2H_3O)$, eine aus Eisessig in weiſsen Prismen krystallisirende, bei 156° schmelzende Verbindung, die wie ersteres in Wasser und Alkalien unlöslich ist; durch Uebergieſsen mit alkoholischen Ammoniak verwandelt sich das Senföl in p-Oxyphenylthioharnstoff (1); bei seiner Bereitung fand sich in der Mutterlauge *p-Acetamidoacetylphenol* (2). — m-Amidophenol scheint ähnliche, den obigen analoge Harnstoffderivate nicht zu bilden, wenigstens nicht auf gleiche Art.

W. Böttcher (3) hat die Reaction, wonach sich bei der Reduction von o-Nitrophenolbenzoat *Anhydrobenzamidophenol* (4) bildet, näher untersucht und gefunden, daſs die Entstehung dieses Körpers auf einer Umlagerung des anfangs wirklich entstehenden *o-Benzoylamidophenols* (5) basirt. Die zunächst auftretende Zinnverbindung ist diejenige des letzteren, nicht die der Anhydroverbindung. Dieſs lieſs sich derart erweisen, daſs die Zinnverbindung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern in alkoholischer Lösung bei Siedehitze rasch in gröſseren Mengen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Bei einem solchen Ver-

(1) Dieser JB. S. 492. — (2) Diacetyl-p-amidophenol, JB. f. 1876, 700. — (3) Ber. 1883, 629. — (4) Stünkel, JB. f. 1881, 532. — (5) Daselbst (o-Benzamidophenol).

fahren erhält man Benzoylamidophenol. Auch aus einem Gemisch von diesem mit der Anhydroverbindung läfst das Phenol sich und zwar durch Digestion der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bereiten, während die Anhydrobase daraus durch Destillation entsteht. — In der Absicht ferner, Anhydrobasen aus den Alkyläthern der o-Nitrosophenole darzustellen, bereitete Derselbe den *Benzyläther* des *α-Nitroso-β-naphtols* (1) dadurch, dafs Er das in Alkohol suspendirte Kaliumsalz des letzteren mit der berechneten Menge Benzylchlorid auf dem Wasserbade zusammenbrachte. Aus dem Rohproduct entfernt man das überschüssige Benzylchlorid und zieht die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther aus. Der auskrystallisirende *α-Nitroso-β-naphtol-Benzyläther* $C_{10}H_6(NO, OCH_2C_6H_5)$ zeigt hellgelbe, wahrscheinlich monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 89°.

K. Haushofer (2) hat das *schwefels. Diamidophenol* gemessen. Es ist monoklin; a : b : c = 1,2219 : 1 : 1,1242; β = 70°20′. Es bildet dick tafelförmige, sehr unsymmetrisch entwickelte Krystalle der Combination : 0P(001), ∞P(110), P(11$\bar{1}$), P∞(10$\bar{1}$), 2P∞(20$\bar{1}$), die schwärzlich violett, lebhaft glänzend und luftbeständig sind. Gemessene Winkel : (001) : ($\bar{1}$01) = 51°27′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 87°24′, (001) : (110) = 77°58′.

E. Bamberger (3) liefs in der Absicht, das *Triamidophenol* höher zu nitriren resp. zu amidiren, Salpetersäure auf dessen *Acetylverbindung* einwirken. Diese $C_6H_2(NHC_2H_3O)_3OH$ läfst sich durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem mit gleichen Thln. entwässerten Natriumacetats versetzten salzs. Triamidophenol gewinnen. Man kocht die Masse, bis sie lehmbraun geworden, verdunstet danach den Ueberschufs von Anhydrid unter wiederholtem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade, fügt kaltes Wasser hinzu, welches salzs. und essigs. Natrium auszieht und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. Der neue Körper krystallisirt aus diesem in weifsen Blätt-

(1) JB. f. 1877, 579 (Stenhouse und Groves). — (2) Zeitschr. Kryst. 9, 397. — (3) Ber. 1888, 2400.

chen, die auch in heifsem Alkohol leicht, sehr leicht ferner in Eisessig sich lösen, sowie bei 263° unter Zersetzung schmelzen. Trägt man dieses Acetylderivat in kleinen Antheilen in rothe rauchende Salpetersäure bei 0° ein, so erhält man eigenthümlicher Weise statt eines Nitroderivats ein Chinon : *Tetraacetamidodioxyphenylchinon* $C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, OH, O-]=[-O, OH, (NHC_2H_3O)_2, H]C_6$. Aus dem Rohproduct wird dieser Körper durch Aufgiefsen auf Eis und Umkrystallisiren der ausfallenden rothbraunen Flocken nach dem Waschen und Trocknen aus Eisessig erhalten. Es bildet glänzende goldgelbe Flocken vom Schmelzpunkt 268°, die in Alkohol und Wasser schwierig löslich sind und von Schwefelsäure mit violettrother Farbe aufgenommen werden. Das gleiche Product entsteht auch aus der obigen Acetylverbindung mittelst Chromsäure in Eisessig; durch Zinn und Salzsäure, schweflige Säure oder (am besten) Schwefelwasserstoff geht es in das Hydrochinon : *Tetraacetamidodioxyphenylhydrochinon* $C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, (OH)_2]-C_6[H, (NHC_2H_3O)_2, (OH)_2]$ über. Zur Darstellung suspendirt man das Chinon in Wasser und leitet durch die auf 100° erhitzte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis statt der rothgelben Krystalle weifse Flocken erscheinen. Diese werden vom gleichzeitig ausgefallenen Schwefel durch Alkohol getrennt, wonach man weifse wawellitartig angeordnete Nadeln des Hydrochinons erhält, die sich an der Luft leicht zu dem entsprechenden Chinon oxydiren. Ohne Zerstörung der Substanz lassen sich weder beim Chinon noch beim Hydrochinon die Acetylgruppen eliminiren.

G. Pellizzari (1) befafste sich mit der Darstellung von *Benzyläthern* der *Dioxyphenole*. — *Mono-* und *Dibenzylhydrochinon* entstehen zu gleicher Zeit durch Einwirkung von gleichen Mol. Hydrochinon (nach dem Auflösen in wenig Alkohol) und Benzylbromid in Gegenwart einer genügenden Menge alkoholischer Kalilauge; in der Wärme vollzieht sich die Reaction sehr rasch. Das Monoderivat, welches wie das Diderivat durch Alkohol aus der Masse auszuziehen ist, ist mit dem von Schiff

(1) Gazz. chim. ital. **18**, 501.

weiter unten (1) zu beschreibenden Körper identisch (Schmelzpunkt 122⁰); das Dibenzylhydrochinon (besser *Hydrochinon-Dibenzyläther*) $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ ist sehr viel weniger in Alkohol als ersteres löslich, setzt sich daraus in Tafeln vom Schmelzpunkt 130⁰ ab und ist in Benzol, Aether sowie Chloroform leicht löslich. Aus dem Monobenzylhydrochinon entsteht *Benzyldinitrohydrochinon* (besser *Dinitrohydrochinon-Benzyläther*) $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH]$ durch Eintragen in Pulverform in concentrirte Salpetersäure; letzteres läfst sich mittelst Alkohol in goldglänzenden Tafeln erhalten, die auch in kochendem Wasser sich lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 137⁰. Leitet man über dieses Dinitroproduct einen Strom von trocknem Ammoniak bis zur Sättigung, so verwandelt es sich (durch Rosenroth) in eine ziegelrothe Masse, eine *Molekülverbindung* der Formel $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH] . 2NH_3$, welche durch Einwirkung von Luft die Hälfte ihres Ammoniaks verliert und in ein rosenrothes Product: $C_6H_2[(NO_2)_2, OC_7H_7, OH] . NH_3$ übergeht. Letzteres ist an der Luft beständig; es läfst sich auch ohne Veränderung umkrystallisiren. — *Dibenzylnitrohydrochinon* (besser *Mononitrohydrochinon-Dibenzyläther*) $C_6H_3[NO_2, (OC_7H_7)_2]$ bildet sich aus dem Dibenzylhydrochinon, gleichfalls durch Eintragen in starke Salpetersäure unter gelinder Erwärmung; aus Alkohol krystallisirt es in gelben langen, bei 83⁰ schmelzenden Nadeln. — In ganz analoger Weise wie das Dibenzylhydrochinon kann man auch *Dibenzylresorcin* $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ gewinnen. Es ist aus dem Rohproduct durch Wasser auszufällen und später aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach es in kleinen glänzenden Tafeln erscheint vom Schmelzpunkt 79⁰. Mit diesem entsteht zu gleicher Zeit *Monobenzylresorcin* $C_6H_4(OC_7H_7, OH)$, welches in der Mutterlauge von der Krystallisation des ersteren zu suchen ist. Diese Substanz läfst sich übrigens nicht gut reinigen; sie scheidet sich durch Verdampfen der Lauge in einem amorphen Zustande ab und kann aus sämmtlichen üblichen Lösungsmitteln nicht in Krystallen erhalten werden. Am besten gelingt ihre Reinigung

(1) Dieser JB. : Glycoside.

noch durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge resp. Fällen aus dieser; aber auch danach zeigt sie stets eine braune, halbfeste Masse, welche schon der Analyse nach nicht als rein anzusehen ist. Wenigstens in einem festen, wenn auch immer noch nicht ganz reinen Zustande gewinnt man dieses Benzylresorcin, wenn man die Componenten (zu gleichen Mol.) nicht in alkoholischer, sondern wässeriger Lösung (während mehrerer Tage) reagiren läfst. Das danach auf dem Boden des Gefäfses sich befindende halbflüssige Magma giebt beim Umkrystallisiren viel Dibenzylresorcin, während die obenstehende alkalische Flüssigkeit beim Ausfällen Monobenzylresorcin liefert. Auch in diesem Falle war das letztere nicht zum Krystallisiren zu bringen. — *Dibenzylbrenzcatechin* $C_6H_4(OC_7H_7)_2$ endlich läfst sich gleichfalls analog den oben beschriebenen Isomeren darstellen. Nach dem Ausfällen mit Wasser behandelt man es mit Kalilauge und krystallisirt das darin nicht Gelöste aus Alkohol um, wonach gelbliche, bei 61° schmelzende Nadeln dieser Verbindung ausfallen. Dieselbe liefert ein Nitroproduct in gelben opaken Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. In der Mutterlauge der Dibenzylverbindung scheint sich auch ein Monobenzylbrenzcatechin vorzufinden.

J. Herzig (1) studirte die Einwirkung von salpetriger Säure auf *Guajacol* und zwar leitete Er dazu durch je 10 g des letzteren, die in 100 bis 130 ccm Aether gelöst sowie mit Eis gekühlt waren, einen ziemlich starken Strom des Gases. Nach ungefähr drei Stunden, während welcher eine reichliche Abscheidung von Krystallen stattgefunden und wonach das vorgeschlagene Barytwasser eine deutliche Entbindung von Kohlensäure anzeigt, ist die Operation beendigt. Der krystallinisch abgeschiedene Körper erwies sich als *Dinitroguajacol*, während die ätherische Lösung Carboxytartronsäure enthielt. Jenes, $C_6H_2[OH, OCH_3, (NO_2)_2]$, schüttelt man zur Reinigung vom Aether wiederholt mit Wasser aus und krystallisirt es später aus Alkohol um, aus welchem es sich in goldglänzenden flachen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln abscheidet. Durch Re-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **8●**, 979.

duction mit Zinn und Salzsäure geht dieses Dinitroguajacol unter freiwilligem Erwärmen in das *Zinnsalz* von *Diamidoguajacol* $C_6H_2[OH, OCH_3, (NH_2)_2].2HCl.SnCl_2.H_2O$ über. Dieses (silberglänzende Nadeln) ist mit concentrirter Salzsäure zu waschen; es gelang nicht, die Base selbst oder auch nur ihr salzs. Salz im greifbaren Zustande zu erhalten, da diese sich unter Rothfärbung rasch an der Luft oxydiren. Versetzt man die Lösung des aus dem Zinnsalz bereiteten salzs. Salzes mit Brom, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag: *Hexabromaceton* (1) ab. — Die *Carboxytartronsäure* (2) liefs sich aus der obigen ätherischen Lösung durch Wasser ausschütteln und aus der wässerigen Flüssigkeit durch eiskalte Sodalösung als Natriumsalz abscheiden.

A. Fevre (3) erhielt *Mononitrosoresorcin* zunächst als Natriumsalz durch Einwirkung in der Kälte gleicher Moleküle Amylnitrit und Monoresorcinnatrium auf einander. Das freie Nitrosoderivat krystallisirt aus schwachem Alkohol in goldgelben Nadeln der Formel $C_6H_3[NO, (OH)_2].H_2O$, die bei 112° sich bräunen und gegen 148° ohne Schmelzen sich völlig zersetzen. Eisensalze und Eisenfeile rufen in seiner Lösung eine tief grüne Färbung hervor; Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es ohne Veränderung; Salpetersäure bildet Trinitroresorcin. Behandelt man das Mononitrosoresorcin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man *p-Monoamidoresorcin* (4); leitet man in seine ätherische Lösung salpetrige Dämpfe ein, so entsteht das *Dinitroresorcin* von Benedikt und v. Hübl (5); durch Bromwasser bildet sich daraus *Dibrommononitrosoresorcin* $C_6H[Br_2, NO, (OH)_2].2H_2O$, welches letztere aus schwachem Alkohol in grofsen gelben, sehr glänzenden Nadeln auskrystallisirt. Dieselben zersetzen sich bei 138° ohne zu schmelzen; sie sind in Alkohol und Aceton sehr leicht, weniger in Aether, Essigsäure und kaltem Wasser löslich; durch alkoholisches Kali werden

(1) JB. f. 1877, 557. — (2) JB. f. 1879, 688; siehe auch JB. f. 1881, 720. — (3) Compt. rend. **96**, 790; Bull. soc. chim. [2] **39**, 585. — (4) Weselsky, JB. f. 1872, 648. — (5) JB. f. 1881, 551.

sie nicht zersetzt. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf dieses Dibromderivat tritt Bromwasserstoff aus, unter Entstehung von *Monobromdinitroresorcin* $C_6H[Br, (NO_2)_2, (OH)_2]$, welches letztere von einem direct aus Dinitroresorcin (1) erhaltenen Körper der gleichen Zusammensetzung (2) sich verschieden erwies. Dasselbe fällt aus Alkohol in orangegelben Nadeln aus, die bei 193° schmelzen, in letzterem schwer sowie in Aceton leicht löslich sind. Das *Acetylderivat* zeigt gelbe durchscheinende, bei 135° schmelzende Prismen. — Mit Resorcin und Schwefelsäure bildet das *Mononitrosoresorcin Diazoresorufin* (3), folgender Gleichung gemäfs : $4 C_6H_3[NO, (OH)_2] + 2 C_6H_4(OH)_2 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 7 H_2O$; mit anderen Phenolen giebt es ähnliche Verbindungen, mit aromatischen Aminen Farbstoffe. Bringt man es mit essigs. Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man ein aus Chloroform krystallisirendes Product : kleine glänzende stahlblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 238 bis 239° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2O_2$. Dieselben lösen sich weder in Alkalien noch verdünnten Säuren; in concentrirten Säuren scheinen sie ohne Veränderung löslich zu sein.

Das von Benedikt und v. Hübl (4) auf anderem Wege gewonnene *Dinitroresorcin* erhielt F. W. G. Typke (5) mittelst *Diacetylresorcin*. Zur Darstellung des letzteren tropfte Er 80 g Acetylchlorid auf 50 g Resorcin am Rückflufskühler, erwärmte später das Ganze gelinde und fractionirte. Den Siedepunkt des Körpers fand Er zu 278° und beschrieb Er ihn im Uebrigen als eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in einer Mischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Trägt man dieselbe in das vier- bis fünffache Volum rauchender Salpetersäure ein und giefst später auf Eis, so scheidet sich das Dinitroacetylresorcin aus, welches letztere (nach Entfernung des unveränderten Diacetylresorcins durch siedenden Alkohol) durch halbstündiges Kochen mit 30procentiger Salzsäure am

(1) JB. f. 1881, 551. — (2) Dieser JB. : Typke S. 918. — (3) JB. f. 1871, 724. — (4) JB. f. 1881, 551; siehe auch Ber. 1883, 667 (Benedikt). — (5) Ber. 1883, 551.

Rückflufskühler zu verseifen ist. Man mufs es danach anfangs aus heifsem Wasser, später Essigäther umkrystallisiren. Den Schmelzpunkt der Verbindung fand Er zu 212,5°. Aufser den bereits bekannten (1) Salzen wurde auch das *Silbersalz* $C_6H_2(NO_2)_2(OAg)_2$ als scharlachrother, später in rothbraune Nadeln übergehender Niederschlag erhalten; ferner das *saure Baryumsalz* $[C_6H_2(NO_2)_2OH, O-]_2Ba$ auf die Art, dafs man zunächst frisch gefälltes Baryumcarbonat mit Wasser zum Sieden erhitzt und danach Dinitroresorcin einträgt. Dieses Salz zeigt goldgelbe Nadeln, die sich bei 140° zersetzen. — *Monobromdinitroresorcin* $C_6H[Br, (NO_2)_2, (OH)_2]$, aus Dinitroresorcin in Eisessig durch kurzes Kochen mit Brom im Ueberschufs dargestellt, scheidet sich in schwefelgelben, aus verdünntem Eisessig umzukrystallisirenden, bei 192,5° schmelzenden Nadeln aus. — *Chlorwasserstoffs. Diamidoresorcin* $C_6H_2[(OH)_2(NH_2)_2]$. 2 HCl entsteht in üblicher Weise mittelst Zinn und Salzsäure aus dem Dinitroproduct und zwar in Form glasglänzender platter Nadeln, die luftbeständig sind und mit Eisenchloridlösung oder Kaliumdichromat eine fuchsinrothe Färbung geben. Diese wird durch ein Oxydationsproduct bedingt, welches letztere zweckmäfsig auf die Art zu bereiten ist, dafs man das salzs. Amidoderivat in Wasser aufnimmt, Ammoniak hinzubringt und durch das Ganze einen Luftstrom leitet. Es scheiden sich kleine kupferrothe glänzende Flitterchen aus, welche mit Wasser zu waschen und bei 100° zu trocknen sind. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln nicht, in verdünnter Salz- wie Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe löslich. Der Körper scheint *Diimidoresorcin* $C_6H_2[(OH)_2, (NH)_2]$ zu sein; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er das Diamidoproduct zurück. — Zu gleichen Resultaten gelangten auf gleichem Wege auch C. Schiaparelli und M. Abelli (2).

A. Calm (3) untersuchte die Einwirkung von *Anilin auf Resorcin* und *Hydrochinon*. — *m-Oxydiphenylamin* N(H, C_6H_5,

(1) JB. f. 1881, 551; siehe auch Ber. 1883, 667 (Benedikt). — (2) Ber. 1883, 872. — (3) Ber. 1883, 2786 bis 2814.

C_6H_4OH) gewinnt man durch Erhitzen von Resorcin (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) und Chlorcalcium (2 Mol.) im Rohr während acht Stunden auf 270 bis 280°. Zur Reinigung läfst sich das Rohproduct entweder mit concentrirter Salzsäure wiederholt ausziehen und der Auszug nach dem vorsichtigen Neutralisiren durch Natriumcarbonat mit essigs. Natrium fällen, oder direct mit überhitztem (auf 300°) Wasserdampf destilliren. Bei der letzteren Operation erscheint in der Vorlage zunächst unverändertes Anilin, sodann folgen Blättchen des neuen Körpers, welche durch Digestion mit verdünnter Salzsäure und danach Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser völlig rein erhalten werden (Ausbeute 83 Proc.). Dieses Oxydiphenylamin bildet weifse perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81,5 bis 82° und constantem Siedepunkt gegen 340°, die durch Destillation mit Zinkstaub sich in *Diphenylamin* verwandeln. Das *Sulfat* $(C_{12}H_{11}NO)_2 . H_2SO_4$ (glänzende Nadeln) läfst sich mittelst verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen, das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{12}H_{11}NO . HCl$ (kleine weifse Nadeln) durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung des Oxydiphenylamins gewinnen; letzteres Salz ist leicht zersetzlich. Auch *Metallsalze* wurden von dem Oxydiphenylamin bereitet, genauer untersucht aber nur die *Baryumverbindung* $Ba(C_{12}H_{10}NO)_2 . 5 H_2O$, die durch Auflösen von m-Oxydiphenylamin in wenig Alkohol, Versetzen mit Ammoniak, Verdünnen mit heifsem Wasser und Aufkochen mit Chlorbaryumlösung darzustellen war. Aus heifsem Wasser setzt sie sich in weifsen glänzenden Blättern ab. — Die Einwirkung des *Resorcins* auf *Anilin* vollzieht sich auch ohne Zusatz von Chlorcalcium; auch bei einer derartigen Operation erhält man (bei 280 bis 310°) ziemlich glatt das obige m-Oxydiphenylamin. Erhitzt man Resorcin (2 Mol.) mit Anilin (8 Mol.) bei Gegenwart von Chlorzink (1 Mol.), sowie Chlorcalcium (6 bis 8 Mol.), zweckmäfsig auf 210° während 30 bis 40 Stunden, so erhält man *Diphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$. Aus dem Röhreninhalt wird dasselbe auf die Weise abgeschieden, dafs man ihn zunächst mit mäfsig verdünnter Salzsäure am Rückflufskühler kocht, das harzartige Ungelöste

mit Natronlauge längere Zeit erhitzt und den nunmehr grünlichbraunen Rückstand wiederholt und nach einander aus Alkohol unter Hinzufügung von Kohle umkrystallisirt, sowie mit Benzol auszieht und aus dieser Lösung mit Ligroïn fällt. Die neue Verbindung stellt farblose verflachte Nadeln vor vom Schmelzpunkt 95°, die in Wasser, verdünnten Säuren wie Alkalien unlöslich sind. Versetzt man ihre (farblose) Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure, so erhält man eine gelblichgrüne, später blauviolette Färbung, welche letztere auch mittelst anderer Oxydationsmittel aus jener entsteht. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_6H_4(NH-C_6H_5 . HCl)_2$ bereitet man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Amins. Es bildet eine wenig krystallinische, leicht zersetzliche Masse. *Diacetyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_2H_3O)C_6H_5]_2$ stellt man mittelst überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 130 bis 140° dar; das erhaltene Oel wird mit warmer Sodalösung behandelt, danach mit vielem kaltem Wasser vermischt und die abgeschiedene, schwach gelblich gefärbte, körnig krystallinische Substanz aus Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt, wonach sie weiſs erscheint. Auch mittelst Acetylchlorid in Benzollösung entsteht dieselbe; sie schmilzt bei 163°, in Wasser und Ligroïn ist sie wenig, in anderen Mitteln leichter löslich. *Dibenzoyldiphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5O)C_6H_5]_2$ ist in analoger Weise mittelst Benzoylchlorid für sich bei 140 bis 150° zu gewinnen. Das Rohproduct ist krystallinisch; nach dem Ausziehen mit Soda in der Wärme ist der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol (3 Thln.) und Ligroïn (1 Thl.) umzukrystallisiren. Die Verbindung zeigt weiſse Blätter vom Schmelzpunkt 184°; sie löst sich auch in Alkohol und Aether. *Dinitrosodiphenyl-m-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5, NO)]_2$ läſst sich aus einer alkoholischen Lösung von Diphenyl-m-phenylendiamin durch Hinzufügen von Salzsäure (2 Mol.) und später allmählich Kaliumnitrit (etwas mehr als 2 Mol.) darstellen. Man operirt so lange, bis man durch kirschroth eine hellrothe Lösung erhält, welche beim Stehen über Nacht gelbe Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol zu reinigen sind. Danach schmelzen sie bei

102°, in Ligroïn sind sie kaum löslich; am besten krystallisiren sie aus einem Gemisch von Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit violettblauer Farbe auf. — Erhitzt man analog dem Resorcin *Hydrochinon* (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.) entweder für sich oder unter Zusatz von Chlorcalcium (2 Mol.) während 8 bis 10 Stunden auf 250 bis 260°, so erhält man *p-Oxydiphenylamin* $N(H, C_6H_5, C_6H_4OH)$. Die Reinigung des Rohproducts erfolgt genau in der für das obige Isomere angegebenen Art. Man gewinnt Blättchen vom Schmelzpunkt 70° und Siedepunkt 330° (Ausbeute 83 bis 95 Proc.). Dieselben lassen sich entsprechend dem Isomeren mit Zinkstaub zu Diphenylamin reduciren. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{12}H_{11}NO.HCl$ (weifse oder grünlichweifse Nadeln) entsteht mittelst des Gases aus der Benzollösung der Base. Auch *Diphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ kann man ganz analog dem obigen m-Derivat aus Hydrochinon erhalten resp. reinigen; dasselbe bildet weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 152°, die sehr wenig in Ligroïn, in Alkohol leichter, in anderen Mitteln leicht löslich sind. Die (farblose) Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure oder Natriumnitrit kirschroth bis fuchsinfarben. Das *chlorwasserstoffs. Salz* (wie das obige bereitet) $C_{18}H_{16}N_2.2HCl$ zeigt feine weifse Nadeln. *Diacetyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_2H_3O)C_6H_5]_2$ stellt man mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130° dar; die Reinigung geschieht wie oben für das Isomere angegeben. Es stellt kleine derbe Tafeln oder kurze Prismen vor vom Schmelzpunkt 191,7°. *Dibenzoyldiphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_7H_5O)C_6H_5]_2$ ist ganz analog dem Isomeren bei 180° zu erhalten sowie derart umzukrystallisiren, dafs man in Benzol löst, Ligroïn bis zur Trübung hinzufügt und filtrirt, welche Operation man mehrfach wiederholt. Es scheiden sich weifse Nadeln aus vom Schmelzpunkt 218,5°. *Dinitrosodiphenyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4[N(C_6H_5, NO)]_2$ entsteht mittelst Natriumnitrit (2 Mol.) in sehr concentrirter wässeriger Lösung aus Diphenyl-p-phenylendiamin in kalt gesättigter Eisessiglösung und zwar in goldgelben glänzenden Krystallblättchen, die aus dem Rohproduct ausfallen.

Dieselben können zur Reinigung mit etwas Eisessig und sodann Alkohol gewaschen werden; durch Kochen mit letzterem scheinen sie sich zu zersetzen, mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich kirschroth bis fuchsinfarben. — Endlich konnte, wenn auch nicht glatt, *p-Ditolyl-p-phenylendiamin* $C_6H_4(NH C_6H_4CH_3)_2$ aus p-Oxydiphenylamin (2 Mol.), *p-Toluidin* (4 Mol.), Chlorcalcium (8 Mol.) und Chlorzink (1 Mol.) durch Erhitzen während 10 Stunden auf 210° gewonnen werden. Das Rohproduct wird in kochendem Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt, mit Lauge gekocht; sodann aus Benzol und später aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Neben Blättchen des neuen Körpers vom Schmelzpunkt 182° scheiden sich auch (wesentlich aus der Mutterlauge) körnige Krystalle, die sich als das oben beschriebene Diphenyl-p-phenylendiamin erwiesen. Die Blättchen (p-Ditolyl-p phenylendiamin) lösen sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, geben aber danach mit Salpetersäure oder Nitrit eine schön blaue Färbung.

F. Pfaff (1) erhielt aus dem von Ihm (2) dargestellten *Mononitroxylenol* ein neues Homologes des *Resorcins* : *Dioxyxylol (Xylorcin).* Zur Charakterisirung des Mononitroxylenols bildete Er zunächst auf die Weise den *Methyläther* $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, OCH_3]$, dafs Er es in Methylalkohol auflöste, dazu methylalkoholisches Kali (1 Mol.) hinzufügte und mit überschüssigem Jodmethyl einen halben Tag hindurch am Rückflufskühler kochte. Der Körper krystallisirt aus Aether in zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 56 bis 57°. Auch das *Kaliumsalz* wurde und zwar in rothen Krystallen der Formel $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, OK] . 2 H_2O$ erhalten, die in Alkohol leicht löslich waren. Reducirt man Nitroxylenol mit Zinn und Salzsäure und entfernt später das Zinn durch Schwefelwasserstoff, so gewinnt man beim Eindampfen *chlorwasserstoffs. Monoamidoxylenol* $C_6H_2[(CH_3)_2, NH_2, OH] . HCl$ in Form hellglänzender, in den üblichen Mitteln leicht löslicher Blättchen. Das freie *Monoamidoxylenol* entsteht aus dem salzs. Salz durch saures kohlens. Kalium

(1) Ber. 1883, 1135. — (2) Dieser JB. S. 908.

(1 Mol.) in wässeriger Lösung. Man zieht nach der Operation mit Aether aus und krystallisirt aus diesem um. In demselben wie Alkohol ist es leicht löslich; es schmilzt bei 161°. Durch Behandeln des salzs. Salzes (4 g) in schwefels. Lösung, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz, mit der berechneten Menge von aufgelöstem Natriumnitrit, Verdünnen auf 1 Liter und Kochen der Massen während 2½ Stunden am Rückflufskühler bildet man das erwähnte *Dioxyxylol (Xylorcin)* $C_6H_2[(OH)_2, (CH_3)_2]$, welches mit Aether dem Rohproduct zu entziehen sowie später zu sublimiren ist. Es zeigt danach entweder mikroskopische Kryställchen, oder achteckige gestreifte dunkle, aber durchsichtige Tafeln, die zwischen 124,5 und 125° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der *Diacetyläther* $C_6H_2[(CH_3)_2, (OC_2H_3O)_2]$ entsteht daraus durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid während mehrerer Stunden am Rückflufskühler; er siedet zwischen 285 und 287° und erstarrt über Schwefelsäure zu grofsen hellgelben, aus Alkohol umkrystallisirbaren Prismen vom Schmelzpunkt 45°. Mit Schwefelsäure allein sowie unter Zusatz von Phtalsäureanhydrid giebt Xylorcin eine fluorescirende Verbindung. — Im Anschlufs hieran theilte Derselbe mit, dafs das Reductionsproduct von *Monobrom-m-nitrophenol-Methyläther* (Bromnitroanisol) (1) wirklich *m-Anisidin (m-Monoamidophenol-Methyläther)* sei. Siedepunkt 243° (corrigirt = 251°).

L. Barth und J. Schreder (2) haben in Fortsetzung Ihrer (3) früheren Versuche über die Einwirkung von schmelzendem Natron auf Phenole diejenige auf *Hydrochinon* ausgeführt. Man schmilzt dazu letzteres (30 g) mit der 8- bis 10-fachen Menge Natron und ein wenig Wasser. Sobald dieses verdampft ist, steigert man die Temperatur erheblich, bis, nach Eintreten von starkem Schäumen sowie Wasserstoffentbindung, diese schwächer geworden. Hiernach erhitzt man wieder mäfsig, bis kein Wasserstoff mehr entweicht, der Schaum einsinkt und

(1) Dieser JB. S. 902. — (2) Monatsh. Chem. 4, 176; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 505. — (3) JB. f. 1879, 508 f.; f. 1882, 697.

die Masse durch Gelb chokoladenfarben sich zeigt. Bei der angegebenen Menge dauert dieser Procefs 20 bis 25 Minuten. Man löst danach in Säure, filtrirt, schüttelt 10- bis 15mal mit Aether aus, nimmt nach dem Verdunsten des letzteren den bräunlichen Syrup in Wasser auf, filtrirt und fällt fractionirt mit essigs. Blei. Es werden danach nur die späteren graulichgelben Fällungen verarbeitet, welche zu zersetzen, mit Aether wie oben auszuschütteln und von Neuem nach dem Verdampfen u. s. w. mit Bleiacetat zu fällen sind, und werden die gesammten Operationen in der gleichen Art nochmals wiederholt. Endlich erhält man aus den ätherischen Rückständen (welche stets beim Behandeln mit Wasser ein weifses, rasch blau werdendes Pulver hinterlassen) nach wochenlangem Stehen breiige Krystallmassen, deren Mutterlaugen statt mit Bleiacetat mit Bleiessig zur Aufarbeitung niedergeschlagen und danach wie oben weiter verarbeitet (zweite Fällung wieder mit Bleiacetat) werden können. Den Krystallbrei saugt man nunmehr ab, wäscht ihn mit Wasser oder Amylalkohol, bis die Substanz nahezu farblos geworden, und trocknet diese, vor Licht geschützt, an der Luft oder über Schwefelsäure. Die so dargestellte Verbindung ist (nicht ganz reines) *Oxyhydrochinon* : ein isomeres *Trioxybenzol* $C_6H_3(OH)_3$. Aus Aether, in welchem sie wie in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, läfst sie sich, freilich unter grofsem Verlust, umkrystallisiren, wonach sich mikroskopische Täfelchen oder Blättchen bildet. Diese schmelzen gegen 133°, ihre Lösung zersetzt sich rasch (selbst im Vacuum über Schwefelsäure) unter Abscheidung brauner Flocken; mit Eisenchlorid entsteht darin eine bräunlichgrüne, durch Soda in Roth bis Blau übergehende Färbung. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird daraus Hydrochinon zurückgebildet; hiernach halten Sie das Oxyhydrochinon für ein 1, 2, 4 Derivat.

C. Vincent (1) macht darauf aufmerksam, dafs man mit dem gegenwärtig im flüssigen Zustande in den Handel kommenden *Methylchlorid* die Methylirung der *Phenole* mit Leichtigkeit

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 106.

bewirken könne. Er erhielt dadurch *Anisol*, *Methyl-p-kresol* und zwei Methylnaphtole (*Methyl-α-* und *-β-naphtol*), allgemein auf die Art, daſs Er zu dem Natriumderivat des entsprechenden Phenols, welches in einem Oelbade erhitzt wurde, das Gas hinzuleitete. Bei Anwendung von Phenol erhitzt man auf 190 bis 200°, von α-Naphtol auf 280, β-Naphtol auf 300°.

A. Winther (1) stellte das *Orcin* aus *m-Dinitrotoluol* (2) dar, welches letztere nach bekannter Reaction aus m-Dinitro-p- oder -o-toluidin gewonnen wurde. Das Dinitrotoluol ist dann durch Schwefelammon zunächst in m-Nitro-m-toluidin, dieses als Sulfat mit Salpetrigsäure in m-Nitro-m-oxytoluol und letzteres mit Zinn und Salzsäure in m-Amido-m-oxytoluol zu verwandeln, aus welchem durch erneute Behandlung mit Salpetrigsäure Orcin entsteht. Auch aus *m-Monobrom-m-toluolsulfosäure*, *m-Dibromtoluol* sowie *Toluol-m-disulfosäure* kann man Orcin durch Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Kalilauge auf 200 bis 300° im Rohr gewinnen.

A. Claus und P. Riemann (3) haben die Isomeren : *Dichlor-o-* und *Dichlor-p-kresol* $C_6H_2Cl_2(OH, CH_3)$ durch Einleiten von Chlor in das zum Sieden erhitzte, am Rückfluſskühler sich befindende resp. o- oder -p-Kresol erhalten. Man operirt wesentlich derart, daſs das Chlor mit den Dämpfen der Kresole in Berührung kommt und unterbricht später den Proceſs, sobald nach Eintreten einer fast schwarzen Färbung der dicklich gewordenen Masse, sowie Abscheidung von Krystallen die inneren Wandungen des Gefäſses sich mit schweren, zähflüssigen Tropfen zu beschlagen beginnen. Aus dem Rohproduct wird mit Wasserdämpfen das Chlorderivat übergetrieben, welches in der Vorlage zu gelben Krystallen erstarrt; diese sind sodann noch einmal mit Wasserdämpfen zu destilliren, wonach sie weiſse Nadeln zeigen. *Dichlor-p-kresol* krystallisirt leicht aus Alkohol u. s. w. in groſsen Krystallen, die in Wasser

(1) Dingl. pol. J. **248**, 183. — (2) 1 : 3 : 5, JB. f. 1881, 522; lies daselbst (Z. 13 v. o.) statt : unsymmetrische *Dinitrotoluol*, symmetrische *Dinitrotoluol*. — (3) Ber. 1883, 1598.

wenig löslich sind und in zwei *Modificationen* auftreten. Aus heifser concentrirter Lösung in Petroleumäther scheidet sich nämlich der Körper in langen durchsichtigen, bei 39° schmelzenden Nadeln ab, während die verdünnten Lösungen bei langsamem Verdunsten grofse durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 42° abscheiden, welche letztere nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und sodann wieder bei 39° schmelzen. Dafs die Halogene in diesem Körper nicht in das Methyl eingetreten sind, beweist die Thatsache, dafs er weder durch alkoholisches Kali, noch Ammoniak, noch durch Anilin beim Erhitzen verändert wird. Das *Ammoniumsalz* $C_7H_5Cl_2-ONH_4$ ist am besten mittelst alkoholischen Ammoniaks darzustellen und zwar durch Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade. Es setzt sich in zolllangen farblosen, sublimationsfähigen Nadeln ab vom Schmelzpunkt 125°. Mit Salpetersäure, auch verdünnter, entsteht aus diesem Dichlor-p-kresol Oxalsäure, mit Chromsäure in Eisessig dagegen, wenn auch nicht glatt, das entsprechende Oxydationsproduct: *Dichlor-p-oxybenzoësäure.* Letztere erwies sich als verschieden von der durch Löfsner (1) bereiteten (Schmelzpunkt 255 bis 256°); sie schmilzt bei 156°, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen weifsen Nadeln, die, aber wahrscheinlich unter Zersetzung, sublimirt werden können und sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Das *Natriumsalz* ist in Alkohol leicht löslich; das *Silbersalz* $C_6H_2Cl_2(OH, COOAg)$ fällt aus jenem durch Silberlösung aus. — *Dichlor-o-kresol* bildet seideglänzende, in den üblichen Mitteln leicht lösliche Nadeln, die sich gleichfalls in heifsem Wasser lösen und bei 55° schmelzen. Auch aus dieser Verbindung entsteht Oxalsäure beim Kochen mit Salpetersäure; Chromsäure in Eisessig verwandelt es eigenthümlicher Weise in *Trichlortoluchinon* unter Zerstörung eines Theils der Substanz. Dieses, $C_7H_3O_2Cl_3$, ist aus der Rohmasse durch Destillation mit Wasserdampf zu gewinnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Es zeigt goldgelbe Blättchen, die in Aether sowie heifsem Alkohol leicht löslich sind und ohne vorher zu

(1) JB. f. 1876, 305.

schmelzen sublimiren. Das mittelst schwefliger Säure (durch Erhitzen im Rohr auf 100°) daraus bereitete *Trichlortoluhydrochinon* erhält man aus Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt wurde, in federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 211°. Mit Wasserdämpfen sind dieselben flüchtig, welche Eigenschaft nach Ihren Untersuchungen auch ein direct aus o-Kresol mit chlors. Kali und Salzsäure bereitetes Präparat zeigte, das im Uebrigen nach früheren (1) Untersuchungen den obigen Schmelzpunkt besitzt, also damit identisch ist.

V. Oliveri (2) brachte eine Untersuchung über das *Phlorol*, $C_6H_4(OH, C_2H_5)$, wesentlich zur Aufklärung der Constitution desselben. Zu dem Ende versuchte Er aus der *Phloretinsäure*, die nach Körner und Corbetta (3) ein Paraderivat des Benzols ist (ausgehend von der Anissäure = Methyl-p-oxybenzoësäure), Phlorol zu gewinnen, was Ihm in der That gelang. Die Phloretinsäure selbst bereitete Er nach Schiff (4) aus Phloretin. Beim Destilliren des Baryumsalzes derselben mit Kalk unter Hinzufügung von Glaspulver über freiem Feuer entstand neben Phenol wirklich Phlorol und zwar vom Siedepunkte 210 bis 212°, wonach es sich jedoch identisch mit dem von Suida und Plohn (5) sowie Ciamician (6) erhaltenen *o-Aethylphenol* (7) erwies. Aus diesem wurde der *Methyläther* $C_6H_4(OCH_3, C_2H_5)$ in bekannter Art mittelst Kali und Jodmethyl unter Hinzufügung von wasserfreiem Methylalkohol dargestellt. Er zeigte ein stark lichtbrechendes, angenehm riechendes, bei 185° siedendes Oel, das gegen Chromsäure und Permanganat beständig zu sein scheint. Dieses Phlorol liefs sich ferner mit Natrium und Kohlensäure nach der Kolbe'schen Methode (8) in *Phlorolcarbonsäure (o-Aethylphenolcarbonsäure)* verwandeln, welche

(1) JB. f. 1869, 459; f. 1873, 504 (Trichlortolu-o-hydrochinon); vgl. auch Hayduck, JB. f. 1874, 702. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 268. — (3) JB. f. 1874, 654. — (4) JB. f. 1875, 784. — (5) JB. f. 1880, 659. — (6) JB. f. 1879, 947; siehe auch Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1870, 554. — (7) Vgl. dagegen Fittig und Kiesow, JB. f. 1869, 436. — (8) Salicylsäure, JB. f. 1874, 637.

letztere wie üblich abzuscheiden und danach aus kochendem Wasser umzukrystallisiren war. Man erhält dadurch dünne borstige Nadeln vom Schmelzpunkt 112° und der Eigenschaft, mit Eisenchlorid sich violett zu färben. Das *Baryumsalz* (+ H_2O) krystallisirt in Schuppen. — Durch Schmelzen mit Kali geht das Phlorol in ein Gemenge von hauptsächlich Salicylsäure und wenig m-Oxybenzoësäure über; auch hiernach ist also dasselbe ein Orthoderivat des Benzols, mithin o-Aethylphenol.

W. Will (1) hat die von Ihm und Tiemann (2) begonnenen Untersuchungen über die Constitution des *Aesculetins* fortgesetzt. *Monoäthyläsculetin* C_6H_2[(-CH=CH-CO-O-), OC_2H_5, OH] entsteht neben Diäthyläsculetin durch Einwirkung von Jodäthyl (20 g) auf Aesculetin (10 g) bei Gegenwart von Kali (6,7 g) in Lösung von Alkohol (200 g) am Rückflufskühler. Man erhitzt etwa 8 bis 10 Stunden hindurch, bis die Masse eine neutrale Reaction zeigt oder das zunächst abgeschiedene Kaliumsalz sich wieder gelöst hat. Danach wird das vom Alkohol befreite rückständige Oel mit Wasser zusammengebracht und unter Hinzufügung von Natronhydrat fünf- bis sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Von diesem wird das unten zu beschreibende Diäthyläsculetin aufgenommen, während das Monoderivat in der alkalischen Lösung verbleibt. Letzteres läfst sich mit Salzsäure daraus abscheiden und sodann aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Es zeigt farblose oder schwach gelb gefärbte, bei 143° schmelzende Krystalle, die in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), Aether und Benzol leicht, in heifsem Wasser mäfsig löslich sind. Das *Diäthyläsculetin* C_6H_2[(-CH=CH-CO-O-), $(OC_2H_5)_2$] ist aus der oben erwähnten ätherischen Schicht, nach nochmaligem Ausschütteln mit sehr verdünnter Kalilauge, durch Abdestilliren des Aethers als rasch krystallisirendes Oel zu erhalten, welche Krystalle aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 109° anschiefsen. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung wie das Monoderivat, auch fluorescirt die ätherische

(1) Ber. 1883, 2106. — (2) JB. f. 1882, 708.

Lösung stark blau; durch verdünnte Alkalilauge wird sie nur in der Wärme aufgenommen und kann sie danach aus dieser wieder mit Säure unverändert abgeschieden werden. Erwärmt man sie mit Natronlauge (2 Mol.), dampft die rothgelbe Lösung ein und erhitzt die trockne Natriumverbindung in einer starkwandigen Flasche sechs Stunden hindurch mit Jodäthyl (2 Mol.) auf dem Wasserbade, so erhält man *β-Triäthyläsculetinsäure-Aethyläther* $C_6H_2[-CH=CH-COOC_2H_5, (OC_2H_5)_3]$, welcher übrigens zweckmäſsiger aus Diäthyläsculetin mittelst Natrium in absolutem Alkohol nebst überschüssigem Jodäthyl in übrigens derselben Weise bereitet werden kann. Dieser Aether krystallisirt in glänzenden, bei 75° schmelzenden, oberhalb 360° unzersetzt destillirenden Täfelchen, die in Alkohol u. s. w. leicht, in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien nicht löslich sind. Kocht man indeſs ihre alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalihydrat unter wiederholtem Zusatz von Alkohol so lange, bis durch Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, so bildet sich *β-Triäthyläsculetinsäure* $C_6H_2[-CH=CH-COOH, (OC_2H_5)_3]$, die aus der Masse durch Verdampfen des Alkohols unter Hinzufügung von Wasser, Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether, Fällen derselben mit Salzsäure, Umwandeln der zähen öligen Säure ins Calcium- oder Baryumsalz, Ausscheiden aus diesem und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Derart erscheint die Säure in farblosen, silberglänzenden, bei 144° schmelzenden Krystallen; in Wasser ist sie kaum löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie unverändert aufgenommen. Ihre Darstellung gelingt auch direct aus Diäthyläsculetin (1 Mol.), durch Digestion auf dem Wasserbade mit Natrium (2 Mol.) und Jodäthyl (1 Mol.) in Alkohol während acht Stunden im Rohr. — *α-Triäthyläsculetinsäure-Aethyläther* $C_6H_2[-CH=CH-COOC_2H_5, (OC_2H_5)_3]$ entsteht ganz ähnlich dem obigen Isomeren, nur mit dem Unterschiede, daſs man jeden Ueberschuſs von Jodäthyl vermeidet und nur 4 bis 5 Stunden lang erwärmt. Dieser Körper krystallisirt in dicken hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 51°, die sich im Uebrigen wie das Isomere verhalten, aber beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt

(über 230°) in dieses sich verwandeln. Durch Verseifen der α-Verbindung mit alkoholischem Kali erhält man *α-Triäthyläsculetinsäure* $C_6H_2[-CH=CH-COOH, (OC_2H_5)_3]$, die aus Alkohol krystallisirt, bei 102 bis 103° schmilzt und durch Erhitzen bis zu ihrem Siedepunkt, sodann Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählich in die β-Säure sich verwandelt. — Beide Triäthyläsculetinsäuren gehen durch Einwirkung von Natriumamalgam in das gleiche Reductionsproduct: *Triäthoxyphenylpropionsäure* $C_6H_2[-CH_2-CH_2-COOH, (OC_2H_5)_3]$ über. Zur Darstellung löst man in Natriumcarbonat, giebt das Amalgam im großen Ueberschuß hinzu, läßt einige Stunden stehen, säuert danach mit Salzsäure an und krystallisirt die ausgefallene ölige, bald erstarrende Masse mehrfach aus Alkohol um. Die neue Säure zeigt Blättchen vom Schmelzpunkt 77°. Oxydirt man die Triäthyläsculetinsäuren (4 g) mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Auflösen in Natronlauge und Verdünnen (auf 250 ccm), so lange, als das Permanganat noch rasch entfärbt wird, so scheidet sich neben Mangansuperoxyd *Triäthoxybenzaldehyd* $C_6H_2[CHO, (OC_2H_5)_3]$ aus. Letzterer kann aus dem Gemenge durch Kochen mit Alkohol ausgezogen und zur Reinigung einmal aus diesem umkrystallisirt werden. Danach bildet der Aldehyd farblose spießige Krystalle vom Schmelzpunkt 95°, die sich gegen Natriumdisulfid sowie ammoniakalischer Silberlösung wie ein Aldehyd verhalten, indeß gegen Oxydationsmittel, als kalte verdünnte Permanganatlösung, ziemlich widerstandsfähig sind. Kocht man jedoch den Triäthoxybenzaldehyd mit letzterer, so geht er in *Triäthoxybenzoësäure* $C_6H_2[COOH, (OC_2H_5)_3]$ über. Dieselbe ist zweckmäßig direct aus α- oder β-Triäthyläsculetinsäure (1 g) durch Digestion mit Kaliumpermanganat (7,48 g) in Lösung bei einer Temperatur oberhalb 60° zu erhalten; nach dem Ausfällen wird sie aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol erhalten, aus welchen Mitteln sie in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° ausfällt. Dieser Körper giebt durch Destillation seines Calciumsalzes mit Kalk eine sich wie *Triäthylphloroglucin* (1) sich

(1) Vgl. Benedikt, in der JB. f. 1875, 847 erwähnten Abhandlung.

verhaltende Substanz (Schmelzpunkt 57°). — Im Anschlusse an obige Untersuchungen untersuchte Er mit Beck gemeinschaftlich die der Diäthyläsculetinsäure analog constituirte *α-Dimethylumbellsäure* $C_6H_3[-CH=CH-COOH, (OCH_3)_2]$, welche Er aus *Methylumbelliferon* (10 g) durch Erhitzen innerhalb einer Lösung von Natrium (2,6 g) in Methylalkohol mit Jodmethyl (8 g) am Rückflufskühler während 3 bis 4 Stunden erhielt. Vom Rohproduct wird nach Zusatz von Wasser der Methylalkohol abgedunstet, die wässerige Lösung von einem Rückstand abfiltrirt, zur Entfernung von etwas auch in diesem enthaltenen α-Dimethylumbellsäure-Methyläther jene, nach Hinzufügung von Alkali, mit Aether ausgeschüttelt, dieser auch aus der wässerigen Flüssigkeit durch Erwärmen entfernt und endlich letztere mit Salzsäure gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol erhält man danach die neue Säure rein, welche in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° krystallisirt, die auch in Aether und Benzol und zwar sehr leicht löslich sind. Dieselbe verwandelt sich durch Kochen mit Salzsäure oder durch Erhitzen bis zu ihrem Siedepunkte in die isomere *β-Dimethylumbellsäure* (1); diese wie jene (5 g) gab bei der Reduction mit Natriumamalgam (30 g sechsprocentigem) auf dem Wasserbade (1/2 Stunde) *α-Dimethoxyphenylpropionsäure* $C_6H_3(-CH_2-CH_2-COOH_{[1]}, OCH_{3[3]}, OCH_{3[4]})$, welche mit Salzsäure auszufällen, sodann in Barytwasser zu lösen und nach dem Einleiten von Kohlensäure und Filtriren mit Salzsäure wieder abzuscheiden ist. Endlich wird aus Alkohol umkrystallisirt, wonach die neue Säure Krystalle vom Schmelzpunkt 105° vorstellt; dieselbe giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — Oxydirt man die *α-Dimethylumbellsäure* (0,5 g) nach dem Auflösen in wenig Natriumcarbonat und Verdünnen (auf 100 ccm) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (1 g), so erhält man neben Mangansuperoxyd eine Abscheidung von *Dimethyl-β-resorcylaldehyd* (2); bei fortgesetzter Oxydation in der Wärme mit

(1) Dimethylumbellsäure, JB. f. 1882, 709. — (2) JB. f. 1880, 654 f.

dem gleichen Mittel entsteht *Dimethyl-β-resorcylsäure* (1). — Endlich wurde die Einwirkung von Brom auf *Diäthyläsculetin* (oben) und zwar zu gleichen Molekülen in Schwefelkohlenstofflösung studirt. Beim Mischen der Lösungen scheidet sich fast augenblicklich eine in Nadeln krystallisirende Substanz : *Monobromdiäthyläsculetin* $C_{13}H_{13}O_4Br$ aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 169° schmilzt. Trägt man dieselbe in siedend heifse concentrirte Kalilauge ein und kocht man danach noch einige Minuten, so erhält man eine Abscheidung des Kaliumsalzes von *Diäthoxycumarilsäure* $C_{13}H_{14}O_5$ (2), welche aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln erscheint. Mit Natriumamalgam bildet sich aus dieser letzteren eine neue, bei 122° schmelzende Säure, die bis jetzt allerdings nicht näher untersucht wurde.

P. F. Frankland und T. Turner (3) liefsen in der Absicht, Allylphenol (resp. Anethol) synthetisch zu erhalten, *Phenol* (500 g) auf *Allyljodid* (500 g) bei Gegenwart von Zink oder Aluminium reagiren, derart, dafs am Rückflufskühler das Jodid tropfenweise zu dem auf Zink- oder Aluminiumfeile gegossenen Phenol gebracht wurde. Statt des erwarteten Körpers erhielten Sie aber neben unverändertem Phenol *Propylphenol* $C_6H_4(OH, \cdot C_3H_7)$. Die Reaction geht auf dem Sandbade bei gelinder Wärme unter grofser Heftigkeit vor sich und zwar unter Entbindung reichlicher Mengen von Jodwasserstoff sowie Abscheidung von freiem Jod. Das Rohproduct bildet daher ein dunkles Oel, welches durch Waschen mit Ammoniak sowie Destilliren mit Wasserdampf und endlich Rectificiren für sich zu reinigen ist. Die Verbindung ist eine farblose, leicht strohgelb werdende Flüssigkeit, die bei 223 bis 225° siedet und phenolähnlich riecht. Es scheint mit dem *o-Propylphenol* von Spica (4) identisch zu sein; seine Bildungsgleichungen sind offenbar die folgenden : 1) $C_6H_5OH + C_3H_5J = HJ + C_6H_4$

(1) JB. f. 1882, 709 und f. 1880, 656. — (2) Ueber die Constitution der Cumarilsäure vgl. Fittig und Ebert, JB. f. 1882, 953 f. — (3) Chem. Soc. J. 43, 357. — (4) JB. f. 1878, 584 f.

(OH, C_3H_5) und 2) $C_6H_4(OH, C_3H_5) + 2HJ = J_2 + C_6H_4$ (OH, C_3H_7).

Unter dem Titel: über einige Abkömmlinge des *Thymols* hat H. Kobek (1) mit Aldehyden und Säuren, die von Thymol sich ableiten, sich befafst. — *p-Thymotinaldehyd* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[6]})$ bildet sich durch Erhitzen von Thymol (50 g) und Chloroform (130 g) bei Gegenwart von Natriumhydrat im Ueberschufs (160 g) in wässeriger Lösung (3 Liter Wasser) am Rückflufskühler. Man operirt während mehrerer Stunden und zwar so lange, bis das Chloroform verschwunden ist. Das (gelbe bis rothe) Rohproduct wird mit Aether ausgeschüttelt, die wässerige Schicht angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch aufser überschüssigem Thymol ein Nebenproduct, das als Oel übergeht, aber in der Vorlage erstarrt, entfernt werden. Aus dem Kolbenrückstand ist dann der neue Aldehyd mittelst häufigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein zu erhalten. Aus heifsem Wasser (worin er sehr schwer löslich ist) krystallisirt derselbe in langen weifsen seideglänzenden, bei 133° schmelzenden Nadeln; von anderen Lösungsmitteln werden diese leicht, von Ammoniak sowie Natriumcarbonat mit gelber Farbe aufgenommen. Mit Natriumdisulfit geht der Aldehyd nur schwierig eine Verbindung ein; erwärmt man ihn mit Anilin zu gleichen Molekülen, bis deutliche Wasserabspaltung eingetreten ist, so verwandelt er sich in *p-Thymotinaldehyd-Anilid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, CHNC_6H_{5[6]})$. Letzterer scheidet sich nach dem Erkalten des Gemisches ab und kann danach mit heifsem Ligroïn gewaschen und sodann aus dem gleichen, aber siedendem Mittel, unter Hinzufügung von ein paar Tropfen absoluten Alkohols umkrystallisirt werden. Dieses Anilid zeigt starke hellgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser nicht, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn löslich sind, sowie durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren sich in p-Thymotinaldehyd und Anilin zurückverwandeln. Der Aldehyd liefs sich, obschon, wie

(1) Ber. 1883, 2096.

oben angegeben, er mit Natriumdisulfit nur schwierig zu verbinden war, doch glatt in den zugehörigen Alkohol überführen. Dieser: *p-Thymotinalkohol* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, CH_2OH_{[6]})$ bildet sich durch Hinstellen während einiger Wochen mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung. Letztere giebt sodann nach dem Filtriren und Einleiten von Kohlensäure eine gelbliche Abscheidung des neuen Alkohols, der mit Natriumcarbonat und später mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet werden kann. Hiernach repräsentirt er ein hellgraues amorphes Pulver, das zwischen 120 und 130° schmilzt und von concentrirter Schwefelsäure dunkelroth, aber wie es scheint unter Veränderung gelöst wird. Krystallisiren läfst er sich aus den Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Benzol) nicht. — Die unten zu beschreibende, dem obigen Alkohol entsprechende p-Thymotinsäure direct aus ihrem Aldehyd darzustellen gelang zwar nicht, doch liefs sich diese auf anderem Wege erhalten. Indefs wurde letzterer in ein Methylderivat verwandelt und dieses in die zugehörige Säure überführt. *Methyl-p-thymotinaldehyd* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[6]})$ entsteht beim Erhitzen von je 1 Mol. p-Thymotinaldehyd, Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung 5 bis 6 Stunden hindurch am Rückflufskühler. Vom Rohproduct wird der Methylalkohol und das etwas im Ueberschufs verwendete Jodmethyl verdunstet, das verbleibende Oel in Aether aufgenommen, mehrere Male mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des unangegriffenen Thymotinaldehyds geschüttelt und die ätherische Schicht abdestillirt. Der Rückstand stellt sodann den neuen Körper vor, der bei 278° siedet und wie der Thymotinaldehyd sich sehr schwierig mit Natriumdisulfit vereinigt. Das Anilinderivat: *Methyl-p-thymotinaldehyd-Anilid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, CHNC_6H_{5[6]})$ ist ganz analog dem oben beschriebenen p-Thymotinaldehyd-Anilid zu gewinnen sowie zu reinigen. Die Verbindung krystallisirt in hellen durchsichtigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 80°, die in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind und beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren sich in ihre Componenten zerlegen. — Werden 10 g

des Methyl-p-thymotinaldehyds in 2 Litern Wasser vertheilt, die Emulsion im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt, danach mit einer Lösung von 5,5 g Kaliumpermanganat zu einem Liter tropfenweise versetzt und wird nach zwei Stunden etwa (dem Ende der Reaction) das noch heifse Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so erhält man *Methyl-p-thymotinsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, COOH)$ zunächst in weifsen Krystallflocken. Diese erscheinen nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen weifsen seideglänzenden, bei 137° schmelzenden Nadeln, die in heifsem Wasser ziemlich, in anderen Mitteln sehr leicht löslich sind und mit Metallsalzen Fällungen geben. Es gelang nicht, die in Rede stehende Säure glatt in Thymotinsäure umzuwandeln; sie wird bei 150° im Rohr durch concentrirte Salzsäure oder auch rauchende Jodwasserstoffsäure gar nicht angegriffen, dagegen bei 180° zu einem kresolartig riechenden Oel zersetzt. Auch Schmelzen mit Kalihydrat führte nicht zum Ziele. Dagegen entstand *p-Thymotinsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COOH_{[6]})$ synthetisch und zwar derart, dafs 30 g *Thymol* mit 50 g Natronhydrat, 45 g Tetrachlorkohlenstoff und soviel Wasser, dafs sich das Thymol klar in der Lauge löste, 8 bis 10 Tage hindurch in einer verschlossenen Flasche auf 100° erhitzt wurden. Das Reactionsproduct ist blau bis violett gefärbt; es scheidet beim Verdünnen und Ansäuern ein röthliches Oel aus, das nach dem Lösen in Aether, Ausschütteln mit Natriumcarbonat, Wiederansäuern der Sodalösung, Verwandeln der ausfallenden braunen Flocken ins Calciumsalz, Kochen desselben mit Thierkohle, Versetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Präcipitats aus verdünntem Alkohol in die reine Säure überführt wurde. Diese krystallisirt in breiten weifsen, bei 157° schmelzenden Blättchen; sie sind in heifsem Wasser schwer, in anderen Mitteln leicht löslich und geben mit Eisenchlorid keine Reaction, wodurch sie sich von der bekannten Thymotinsäure (1) unterscheiden. Letzterer giebt Er, ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid wegen, die Formel

(1) Kolbe und Lautemann, JB. f. 1860, 292.

$C_6H_2(CH_{3[1]}COOH_{[2]}OH_{[3]}C_3H_{7[4]})$ und nennt sie *o-Thymotinsäure.* — Das anfangs erwähnte, bei der Bereitung das p-Thymotinaldehyds entstehende, in die Vorlage als allmählich erstarrendes Oel übergehende Nebenproduct erwies sich wesentlich als *Thymodialdehyd* $C_6H(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, COH_{[2]}, COH_{[?]})$. Durch Behandeln mit Natriumcarbonat wird derselbe den Rohproduct, welches aufserdem Thymol enthält, entzogen und kann er durch Ansäuern der Sodalösung sowie Umkrystallisiren des ausfallenden Körpers aus verdünntem Alkohol in gelblichen compacten, bei 79 bis 80° schmelzenden Nadeln erhalten werden, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction geben. — Endlich wurde sowohl Methyl-p- als *p-Thymotinaldehyd* der Reaction mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen. Erhitzt man 2 Thle. p-Thymotinaldehyd mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 5 bis 6 Stunden hindurch zum Sieden und giefst das Reactionsproduct in verdünnte Schwefelsäure, so erhält man ein dickflüssiges Oel, das mittelst Aufnahmen in Aether, Schütteln der Lösung mit Natriumcarbonat und Ansäuern der wässerigen Schicht eine schmutzigweifse feste Masse ausscheidet. Diese ist durch Kochen mit Natronlauge zu desacetyliren und darauf mehrfach aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Auf die Art erhält man weifse mikroskopische, bei 280° schmelzende Krystalle eines Körpers, der seiner Bildungsweise nach als *Thymo-p-acrylsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, C_3H_{7[4]}, -CH{=}CH{-}COOH_{[6]})$ zu betrachten ist; eine Analyse wurde nicht ausgeführt. Die homologe *Methylthymo-p-acrylsäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, C_3H_{7[4]}, -CH{=}CH{-}COOH_{[6]})$ entsteht in ganz analoger Weise aus *Methyl-p-thymotinaldehyd*; sie krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°, die in Wasser schwer, in anderen Mitteln leicht löslich sind.

Auch A. K. Richter (1) hat sich mit der Darstellung von *Thymolderivaten* befafst, zunächst in der Absicht, Thymotinsäure (2) synthetisch zu bereiten. Er versuchte indefs vergebens, dieselbe durch Ueberleiten von Kohlensäure über Thymol-

(1) J. pr. Chem. [2] 27, 503. — (2) Kolbe und Lautemann, JB. f. 1860, 292.

natrium nach der Kolbe'schen (1) Methode zu gewinnen und studirte Er in Folge dessen die Einwirkung von Alkalialkoholat auf *Dithymyl-* und *Aethylthymylcarbonat* (2). Zur Bereitung des letzteren trug Er in fein zerriebenes Thymolnatrium, welches durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thymol und Natronhydrat im Wasserstoffstrom hergestellt sowie bei 200° getrocknet war, einen Ueberschufs von Chlorkohlensäure-Aethyläther unter Abkühlen ein. Nach der Reaction saugt man das entstandene Oel vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, schüttelt dieses mit Aether aus, entfernt den letzteren und fractionirt. Man erhält danach den *Kohlensäure-Aethylthymyläther* $C_{13}H_{18}O_3$ als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt zwischen 259 und 262°, die geruchlos ist. — *Kohlensäure-Dithymyläther* $(C_{10}H_{13}O)_2CO$ liefs sich durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium gewinnen; bei der Operation setzt sich der Körper als breiige, oben schwimmende Masse ab, die mittelst Aether abzutrennen, mit verdünnter Natronlauge zu waschen, sodann zu trocknen und zu rectificiren ist. Beim Siedepunkt des Quecksilbers geht er als wasserhelles, zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrendes Oel über; er schmilzt bei 48°, besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch und löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether sowie Chloroform, aus welchen Substanzen er entweder in Nadeln oder Prismen erscheint (Ausbeute 66 Proc. des Thymols). Läfst man das Chlorkohlenoxyd in verdünnter wässeriger Lösung auf Thymolnatrium reagiren, so erhält man neben dem beschriebenen Product der Hauptsache nach *Chlorameisensäure-Thymyläther*, welcher dem zwischen 200 und 300° siedendem Antheile des rohen Oels nach dem Abkühlen resp. Auskrystallisirenlassen des darin vorhandenen Thymols mittelst Aether entzogen, aber nicht isolirt werden kann. Durch Ammoniak läfst sich jedoch die ätherische Lösung in *Carbaminsäure-Thymyläther* $CONH_2-C_{10}H_{13}O$ verwandeln, der durch Abdunsten

(1) Salicylsäure, JB. f. 1874, 687. — (2) Vgl. Hentschel, diesen JB.: aromatische Säuren.

des Filtrats von den Salmiakkrystallen gewonnen und durch Umkrystallisiren (aus Alkohol?) gereinigt wird. Derselbe schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Chloroform, Aether sowie heifsem Alkohol und krystallisirt aus diesem in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus der Bildung des Chlorameisensäure-Aethyläthers neben Kohlensäure-Dithymyläther scheint hervorzugehen, dafs bei obiger Reaction zwei Processe neben einander verlaufen : 1) $C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_{13}O, Cl)CO + NaCl$; 2) $2 C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_{13}O)_2CO + 2 NaCl$. Bei der Einwirkung von Phenolnatrium (1 Mol.) auf *Kohlensäure-Aethylthymyläther* (1 Mol.) in einer Retorte im Oelbade bei 200° erhält man unter Destillation von Phenetol neben Thymol eigenthümlicher Weise Salicylsäure statt Thymotinsäure; in analoger Weise entstehen die gleichen Producte bei der Destillation von *Kohlensäure-Dithymyläther* mit Natriumäthylat. Erhitzt man gleiche Moleküle von Natriumphenylat und Dithymylcarbonat, so bildet sich eine Spur Salicylsäure hauptsächlich neben regenerirtem Thymol.

A. Beyer (1) verglich die Eigenschaften der *Carvole* verschiedenen Ursprungs sowie ihre Schwefelwasserstoffverbindungen und die *Thiocarvole*, wodurch Er sie identisch fand, mit Ausnahme dessen, dafs Carvol aus *Krauseminzöl* sowie die Derivate linksdrehend, die anderen Carvole jedoch rechtsdrehend sind. *Schwefelwasserstoff-Carvol* $(C_{10}H_{14}O)_2 . H_2S$ aus *Kümmelöl* wie *Dillöl* zeigten das Drehungsvermögen von + 5,53 resp. 5,44; das des Krauseminzöls war — 5,55; die Carvole selbst besafsen die Rotation : Kümmelcarvol = + 62,07, Dillcarvol = + 62,32, Krauseminzcarvol = — 62,46; Siedepunkt (224°) und spec. Gewicht (0,959) der drei Carvole waren identisch. — Die zugleich mitgetheilten, von Bärwald ausgeführten Krystallmessungen an obigen Körpern werden später aus der Zeitschr. Kryst. mitgetheilt werden.

A. Michael (2) erhielt *Resocyanin* (3) durch Erhitzen

(1) Arch. Pharm. [3] 21, 283. — (2) Am. Chem. J. 5, 434. — (3) JB. f. 1881, 550; siehe namentlich auch Schmid, JB. f. 1882, 716; sodann v. Pechmann und Duisberg, diesen JB. : fette Säuren.

gleicher Theile *Acetessigäther*, *Resorcin* und Chlorzink und zwar so lange, bis Gasentbindung stattfand und die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr von Statten ging. Nach Aufhören des Schäumens mufs die Mischung noch 15 Minuten hindurch erhitzt und endlich in Wasser gegossen werden. Das krystallinische Product ist darauf abzuwaschen und mehrfach aus Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle umzukrystallisiren. Nach Ihm besitzt das Resocyanin, wie nach v. Pechmann und Duisberg (1), die Formel $C_{10}H_8O_3$; im Uebrigen fand Er die Eigenschaften seiner Verbindung mit den früheren Angaben darüber identisch, sowie aufserdem, dafs dieselbe Fluorescenz und zweierlei Krystallformen (aus Alkohol) zeigt. Die eine derselben ist prismatisch; sie bildet sich aus der anderen (lange weifse Nadeln) durch Reibung beim Auskrystallisiren, bei welchem zunächst die Nadeln entstehen. — *Acetylresocyanin* $C_{10}H_7O_2(OC_2H_3)$ läfst sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf Resocyanin gewinnen; es gleicht dem von Wittenberg (2) dargestellten Derivat der Formel $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ durchaus. Zur Bereitung eines *Methylderivats* des Resocyanins löste Er letzteres in Methylalkohol, der Natriummethylat enthielt, fügte einen Ueberschufs von Methyljodid hinzu, liefs 12 Stunden hindurch stehen und erhitzte endlich das Ganze eine halbe Stunde hindurch auf 100°. Die danach beim Erkalten erstarrende Masse ist mit kaltem verdünntem Natriumhydrat zu behandeln und das darin Unlösliche aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren. Der Körper, $C_{10}H_7O_3(CH_3)$, erscheint sodann in langen weifsen, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln, die in warmen Alkalien löslich sind und aus dieser Lösung unverändert ausgefällt werden können. — Behandelt man Resocyanin in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam so lange, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine blaue Fluorescenz mehr giebt und fügt nunmehr

(1) v. Pechmann und Duisberg, dieser JB. : fette Säuren. — (2) JB. f. 1881, 550 f.

Säure hinzu, so fällt eine halbfeste weifse, bald erstarrende Masse der Formel $C_{10}H_9O_3$ *(Hydroresocyanin)* aus. Aus heifsem verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in glänzenden Prismen mit geraden Endflächen. Der Schmelzpunkt (257 bis 259°) ist nur auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Substanz in das beinahe auf diese Temperatur erhitzte Bad bringt, da dieselbe bei längerem Erwärmen vor dem Schmelzen sich schwärzt; an der Luft geht die alkalische Lösung der Verbindung allmählich in Resocyanin wieder über. Das mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitete *Acetylderivat* $C_{10}H_8O_3(C_2H_3O)$ ist dem in Wasser unlöslichen Theile des Reactionsproductes durch Alkohol zu entziehen, aus welchem es nach mehrfachem Umkrystallisiren sich in farblosen rhombischen Prismen mit makrodiagonalen Domen absetzt, die bei 221 bis 222° schmelzen. In kochendem Eisessig ist es leichter als in heifsem Alkohol löslich. — Dem *Bromderivat* des Resocyanins giebt Er die Formel $C_{10}H_5Br_3O_3$ *(Tribromresocyanin)*. Er stellte es im Gegensatz zu Wittenberg (1) in essigs. Lösung dar; im Gegensatz zu Diesem ferner beschrieb Er dasselbe als kleine, bei 240° (Wittenberg gab 250° an) schmelzende Krystalle. — Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge (am besten 3 Mol.) geht Resocyanin in Resorcin über; durch Permanganat (schon bei gewöhnlicher Temperatur) wird es völlig zu Kohlensäure oxydirt.

Die Abhandlung von H. Schwarz (2) über α-, β- und *γ-Pyrokresol* ist ausführlicher in einem anderen Journal (3) erschienen.

R. Fittig und H. Erdmann (4) bewirkten eine Synthese des *α-Naphtols* mittelst *Phenylparaconsäure* (5) resp. *Isophenylcrotonsäure* (6) durch Zersetzung bei der Destillation. Am leichtesten erhält man es aus der letzteren Säure, schon durch Sieden in einem Reagensrohr während 5 bis 10 Minuten. Zur Gewinnung löst man das Rohproduct in Natronlauge, schüttelt

(1) Resocyaninhexabromid, JB. f. 1881, 550 f. — (2) JB. f. 1882, 714 ff. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 835. — (4) Ber. 1883, 43. — (5) JB. f. 1882, 958 ff. — (6) Daselbst.

fremde Beimengungen mit Aether aus, sättigt die alkalische Lösung mit Kohlensäure und entzieht nunmehr mit letzterem das α-Naphtol der Masse. — Diese Synthese hält Fittig für sehr wichtig, die Zuverlässigkeit der gebräuchlichen *Naphtalin*formel zu erweisen.

In einer vorläufigen Notiz macht R. Meldola (1) darauf aufmerksam, daſs *Dibrom-α-naphtol* (Schmelzpunkt 111°) (2) als kräftiges Oxydationsmittel auf verschiedene *Amine* wirkt. Aus Diphenylamin entsteht auf die Weise *Diphenylaminblau*, aus Diphenyldiamidotriphenylmethan (3) *Viridin* (4) und in ähnlicher Weise bilden sich mit anderen Aminen eine Reihe rother, blauer, violetter, orangefarbener *Farbstoffe*.

Unter dem Titel : über einige Derivate des α- und β- *Naphtols* hat E. Friedländer (5) wesentlich neue *Naphtylamine* beschrieben (6). — Zur Darstellung von *Phenyl-β-naphtylamin* (7) empfiehlt Er ein Gemisch von β-Naphtol (1 Mol.), Anilin (2 Mol.) und Chlorcalcium (1 Mol.) 9 Stunden hindurch auf 280° zu erhitzen; insgleichen für die Darstellung von *Phenyl-α-naphtylamin* (8) bei Anwendung von α-Naphtol zu verfahren. Phenyl-β-naphtylamin zerlegt sich mit concentrirter Salzsäure bei 240° (während 6 Stunden) in Anilin und β-Naphtol. — *p-Tolyl-β-naphtylamin*, $(C_{10}H_7, C_7H_7)NH$, erhält man in übrigens gleicher Weise aus β-Naphtol und p-Toluidin. Die Reinigung des Rohproducts geschieht durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, längeres Kochen des Rückstands mit Natronlauge, Schmelzen der festgewordenen körnigen Masse nach dem Abwaschen und vorläufigem Trocknen, Destillation derselben im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol (Ausbeute 92,7 Proc.). Die Verbindung zeigt weiſse, bei 102 bis 103° schmelzende, metallisch glänzende Blättchen. Die Lösungen

(1) Chem. News 47, 27. — (2) JB. f. 1878, 442 f. — (3) JB. f. 1882, 424. — (4) Daselbst, 428. — (5) Ber. 1883, 2075 bis 2092. — (6) Der Inhalt vorliegender Abhandlung wäre daher zweckmäſsiger unter „aromatische Amine". gestellt worden *(F.)*. — (7) JB. f. 1880, 558, 622. — (8) α-Naphtylphenylamin, α-Phenylnaphtylamin, JB. f. 1871, 719; f. 1880, 558.

(in Alkohol, Aether, Benzol) besitzen blaue Fluorescenz. *Acetyl-p-tolyl-β-naphtylamin* $(C_{10}H_7, C_7H_7)N-C_2H_3O$ entsteht aus derselben mittelst Essigsäureanhydrid beim Sieden; es ist durch Wasser abzuscheiden und aus sehr verdünntem Alkohol zu krystallisiren, wonach man farblose kurze dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 85° erhält. Läfst man auf p-Tolyl-β-naphtylamin Benzoylchlorid auf dem Wasserbade reagiren, so erhält man *Benzoyl-p-tolyl-β-naphtylamin* $(C_{10}H_7, C_7H_7)NC_7H_5O$: büschelförmige lange Nadeln (aus Alkohol), die bei 139° schmelzen. Durch Brom in Schwefelkohlenstoff bildet sich aus der Base *Tetrabrom-p-tolyl-β-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}Br_4N$, ein Körper, der bei der Reaction sich als bröcklige harte Masse abscheidet, die aus Alkohol in weifsen seideglänzenden, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln erscheint. *p-Tolyl-α-naphtylamin* $(C_{10}H_7, C_7H_7)NH$ wurde bereits von Girard und Vogt unter anderem Namen (1) beschrieben. Friedländer erhielt es durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. α-Naphtol mit 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280°; zur Reinigung verfuhr Er wie oben für das Isomere angegeben. Der Körper (Schmelzpunkt 79°) bildet im Uebrigen gelblichweifse, büschelförmig gruppirte kurze Prismen; in Benzol, Aether und siedendem Alkohol ist er leicht löslich; die Lösungen fluoresciren blau. Concentrirte Salzsäure spaltet ihn bei 240° in β-Naphtol und p-Toluidin. *-o-Tolyl-β-naphtylamin* $(C_{10}H_7, C_7H_7)NH$ ist ganz analog dem p-Derivat mittelst o-Toluidin zu bereiten, später indefs aus Petroleumäther umzukrystallisiren, aus welchem es sich zwar schwierig, aber dennoch allmählich in kleinen weifsen, silberglänzenden, bei 95 bis 96° schmelzenden Blättchen absetzt. Andere Lösungsmittel, welche es leichter als Petroleumäther aufnahmen (Alkohol, Aether, Benzol), scheiden es lediglich als Oel ab. Auch diese Verbindung wird durch concentrirte Salzsäure bei 240° in ihre Componenten zerlegt. Das *Pikrat* $(C_{10}H_7, C_7H_7)NH . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigt (aus Aether) rothbraune, sammtglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

(1) Kressylnaphtylamin, JB. f. 1871, 719.

Benzoyl-o-tolyl-β-naphtylamin, $(C_{10}H_7, C_7H_7)NC_7H_5O$, mittelst Benzoylchlorid auf dem Wasserbade bereitet, sowie durch Auskochen mit Sodalösung gereinigt, krystallisirt aus warmem Alkohol in zu Drüsen vereinigten Blättchen, die bei 117 bis 118° schmelzen und in Petroleumäther nicht löslich sind. — *o-Tolyl-α-naphtylamin* $(C_{10}H_7-C_7H_7)NH$ ist aus α-Naphtol wie die β-Verbindung darzustellen. Das anfangs erhaltene goldgelbe Oel verwandelt sich in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) nach einigen Tagen in eine Krystallmasse, welche von den anhängenden gelatinösen Theilen mittelst kaltem Petroleumäther getrennt werden können, worin diese sich lösen. Die zurückbleibenden kleinen weißen glänzenden Nadeln sind am besten aus warmem Petroleumäther umzukrystallisiren. Sie schmelzen bei 94 bis 95°.

A. Claparède und W. Smith (1) studirten ein bei der Fabrikation von *Aurin* (2) auftretendes, schon sonst beobachtetes Nebenproduct genauer. Dasselbe findet sich in Form weißer Krystalle an den Tiegeldeckeln von der Aurinschmelze; es ist für sich nicht ohne Zersetzung sublimationsfähig, wird durch concentrirte Schwefelsäure blaßroth, sodann gelb nach Hinzufügung von Wasser und endlich roth mit Alkali. Dasselbe ist wahrscheinlich eine *Molekülverbindung* von *Oxalsäure* und *Phenol* der Formel $C_2H_2O_4 . 2 C_6H_5OH$, doch läßt es sich nach Ihnen auch als *Phenylorthooxalsäureäther* $C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O$ auffassen. Der rohe Körper kann zur Reinigung destillirt werden, obschon er sich dabei (selbst unter vermindertem Druck) partiell zersetzt, und läßt sich danach das Destillat von den Zersetzungsproducten (Ameisensäure und Phenol) durch Waschen mit Petroleumäther befreien. Man erhält derart weiße dünne durchscheinende Tafeln, die 123 und 124° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, zwischen 150 und 180°, ebenfalls wie angegeben unter Zersetzung, sieden und mit Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig, in ihre Componenten zerfallen. Die Verbindung läßt sich direct durch Destillation eines Gemisches

(1) Chem. Soc. J. 43, 358. — (2) JB. f. 1871, 1118 f.; f. 1878, 416 f.

von wasserfreier Oxalsäure mit Phenol sowie durch Krystallisation desselben aus Eisessig gewinnen; im letzteren Falle ist das Product mit Petroleumäther auszuwaschen. — Nach Ihnen ist der in Rede stehende Körper ein normales Zwischenproduct der Aurinbildung, folgenden Gleichungen gemäfs : 1) $C_2H_2O_4$ $+ 2HO-C_6H_4-SO_3H + H_2O = C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O$ $+ 2H_2SO_4$; 2) $C_6H_5O-C(OH)_2-C(OH)_2-C_6H_5O + C_6H_5OH$ $= C\equiv[(C_6H_4OH)_2, -OC_6H_4-]$ (Aurin) $+ HCOOH + 2H_2O$; der Schmelzpunkt desselben ist gleich der höchsten Reactionstemperatur für die Bildung des Aurins, wie Sie besonders hervorheben.

P. Pastrovich (1) hat das von Reichenbach (2) sobenannte „oxydirende Princip" des *Buchenholztheers*, welches aus den hochsiedenden Theilen desselben abgeschieden werden kann und welches mit Chlorkalk sowie in alkoholischer Lösung mit Barytwasser eine cyanblaue Färbung giebt, näher studirt. Für diesen Körper schlug Grätzel den Namen *Cörulignol (Blauöl)* vor. Zur Darstellung wird das Rohöl, das einen stickstoffhaltigen Körper enthält, von diesem dadurch getrennt, dafs man es in möglichst verdünnter Essigsäure löst, längere Zeit damit kocht und danach in Wasser giefst. Letzteres nimmt sodann die Verunreinigung auf, während das gereinigte Oel sich abscheidet. Dieses giebt beim Destilliren das reine Cörulignol $C_{10}H_{14}O_2$ als farbloses Oel vom Siedepunkt 240 bis 241°, nicht unangenehmem, kreosotähnlichem Geruch und brennendem aromatischem Geschmack. In heifsem Wasser ist es ziemlich, in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht löslich. Erwärmt man es mit wenig Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, so färbt es sich (wie Brenzcatechin) violett (3). Auf Hinzufügung folgender Körper zeigt es ferner folgende Färbungen : concentrirte Schwefelsäure (roth), Barytwasser (in alkoholischer Lösung prachtvoll blau), alkoholisches Eisenchlorid (grün), wässeriges (carmoisinroth). Erhitzt man dieses Cörulignol mit con-

(1) Monatsh. Chem. 4, 188; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 517. — (2) Schweigger's Jahrbuch 68, 295 und 350. — (3) Vgl. Brunner, JB. f. 1882, 1493.

centrirter Salzsäure auf 140° im Rohr, so spaltet sich Chlormethyl ab unter Bildung der Verbindung $C_9H_{12}O_2$: $C_{10}H_{14}O_2 + HCl = C_9H_{12}O_2 + CH_3Cl$. Letztere kann durch wiederholtes Eindampfen des Products auf dem Wasserbade sowie mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und endlich Benzol gereinigt und danach in farblosen dünnen Prismen erhalten werden vom Schmelzpunkt 56°. *Acetylcörulignol* $C_{10}H_{13}(C_2H_3O)O_2$, welches durch Kochen von 3 Thln. Cörulignol mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid während zweier Tage entsteht, wird in der Regel als dickflüssiges Oel erhalten, das in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht löslich ist, bei 265° unter Zersetzung siedet und in alkoholischer Lösung durch Barytwasser rothviolett gefärbt wird. Nur ein einziges Mal liefs es sich in weberschiffähnlichen Kryställchen gewinnen. Aus dieser Verbindung entstanden, ebensowenig wie aus Cörulignol selbst, durch Brom keine greifbaren Producte; durch Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht, allerdings neben Oxalsäure als Hauptproduct, entstand *Mononitrocörulignol* $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$. Dasselbe erscheint zunächst als spröde harzartige Masse, welche zur Reinigung mit Wasser zu waschen, in verdünnter Sodalösung aufzunehmen, aus dieser (tief gelbbraunen) durch Salzsäure auszufällen und endlich aus heifsem Wasser sowie Alkohol umzukrystallisiren ist. Danach bildet der Körper honiggelbe, bei 124° schmelzende Krystalle. — Das obige Spaltungsproduct des Cörulignols $C_9H_{12}O_2$ scheint die Formel $C_9H_{10}(OH)_2$ zu besitzen, das *Cörulignol* selbst eine Methylverbindung desselben $C_9H_{10}(OCH_3, OH)$ zu sein; wonach dem Acetylderivat die Constitutionsformel $C_9H_{10}(OCH_3, OC_2H_3O)$ zukäme.

Derselbe (1) untersuchte ferner das von Reichenbach (2) so benannte, im *Buchenholztheer* sich vorfindende *Picamar*. Zu seiner Bereitung dienten die über 270° siedenden Fractionen des Buchen- oder besser des *Birkenrindentheers*, welche neben dem Picamar noch das oben beschriebene Cörulignol sowie *Pro-*

(1) Monatsh. Chem. 4, 182; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 511. — (2) Schweigger's Jahrbuch 68, 295 und 350.

pylpyrogallussäure-Dimethyläther (1) enthalten. Dieselben wurden mit 8 Thln. heifser wässeriger Kalilauge von 1,10 spec. Gewicht zusammengebracht, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Massen (ein Gemenge von Picamarkali und der Kaliverbindung des Propylpyrogallussäure-Dimethyläthers) von der Mutterlauge (Cörulignol) durch Auspressen getrennt, von Neuem in verdünnter heifser Kalilauge (1,030 spec. Gewicht) gelöst und auskrystallisiren lassen. Hierbei fällt nur Picamarkali und zwar in Nadeln aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen und durch Salzsäure zu zersetzen sind. Das erhaltene Oel bildet sodann nach dem Rectificiren das reine Picamar, welches farblos, in Wasser wenig, in anderen Mitteln sehr leicht löslich ist, bei 290° (corr.) siedet, bei 15° das spec. Gewicht 1,10228 sowie einen bitteren pfefferminzartigen Geschmack und charakteristischen Rauchgeruch besitzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O_3$, welche die Dampfdichte (gef. 6,41 bis 6,53; ber. 6,32) bestätigte; mit alkoholischem Eisenchlorid färbt es sich intensiv blaugrün. Erhitzt man das Picamar mit concentrirter Salzsäure längere Zeit hindurch im Rohr auf 140°, so spaltet es Methyl (als Chlormethyl) ab, während sich aus der rückständigen braunen Masse *Propylpyrogallussäure* (2) vom Schmelzpunkt 80° gewinnen läfst. Ein gebromtes Picamar liefs sich bis jetzt nicht erhalten; dagegen gelang es, *Diacetylpicamar* $C_{10}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$ aus 1 Thl. Picamar mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid durch Kochen während zwei Stunden am Rückflufskühler darzustellen. Die erstarrte Masse krystallisirt man aus Alkohol um, aus welchem sie in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5 bis 83° erscheint. Dieselbe geht bei der Behandlung mit Brom in ein bei 79° schmelzendes *Dibromdiacetylpicamar* $C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_3$ über, das im Uebrigen wavellitartig angeordnete Nadeln oder Warzen vorstellt. — Die bereits oben erwähnte Kaliverbindung : *Picamarkalium* $C_{10}H_{12}K_2O_3$ läfst sich am besten durch Zusammenbringen heifser alkoholischer Lösungen der Ingredienzen gewinnen; es scheiden sich auf

(1) JB. f. 1878, 585 f. — (2) Daselbst, 586.

diese Weise kugelförmige, bläulich aussehende Gebilde ab, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem alkoholischem Kali, Waschen mit Alkohol und Trocknen beinahe farblose, perlmutterglänzende Blättchen zeigen. Dieselben färben sich an der Luft bald grau und endlich blauschwarz; nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch Wasser sowie Alkohol zerlegen sie sich. Aehnliche Verbindungen scheint das Picamar mit Natron, Ammoniak und Erdalkalien einzugehen. — Durch die oben erwähnte Bildung des Propylpyrogallols als Spaltungsproduct des Picamars, die Abspaltung des Methyls bei der Behandlung mit Salzsäure sowie die Ueberführung in das Diacetylderivat ist die *Constitution* des Picamars der Formel $C_6H_2[C_3H_7, OCH_3, (OH)_2]$ gemäfs anzusehen, mithin als *Propylpyrogallussäure-Monomethyläther* aufzufassen.

Nach G. Niederist (1) ist indefs das wirkliche *Picamar* Reichenbach's nach Untersuchungen an einem Präparat, welches von Letzterem herstammte, nicht Propylpyrogallussäure-Mono-, sondern *Propylpyrogallussäure-Dimethyläther* (2). Ueber die Eigenschaften dieses Aethers ist von Hofmann (2) schon das Nöthige angegeben; es wäre noch hinzuzufügen, dafs Eisenchlorid seine wässerige Lösung röthlich, die alkoholische blaugrün färbt. Das daraus durch heifse Kalilauge von 1,15 spec. Gewicht bereitete (9 ccm auf 5 g Picamar) *Picamarkalium*, welches aus der heifsen Lösung sich in feinen Nadeln abscheidet, krystallisirt aus Alkohol im reinen Zustande in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig sind. Die bereits beschriebene *Acetylverbindung* $C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_3$ wurde von Brezina krystallographisch untersucht, welcher sie monoklin fand. $a : b : c = 0,3949 : 1 : 0,5476$; $\eta = 96^0 29,5'$; Formen (100), (110), (011), ($\bar{1}11$); Winkel : (100):(110) = $27^0 46'$, (100):(011) = $83^0 57,5'$, (100):($\bar{1}11$) = $119^0 39'$, (011):(0$\bar{1}$1) = $42^0 57'$. Das gleichfalls schon dargestellte *Dibromacetylpicamar* $C_{11}H_{13}Br_2(C_2H_3O)O_3$ fand Brezina prismatisch; a : b :

(1) Monatsh. Chem. 4, 487; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 1140. — (2) A. W. Hofmann, JB. f. 1878, 585 f.

c = 0,9921 : 1 : 1,9330; Formen (010), (001), (101), (111); Winkel : (001) : (111) = 71°59′, (111) : (101) = 42°8′, (111) : ($\bar{1}$11) = 85°5′. Die Axenebene ist parallel (100), die Bisectrix parallel Y.

Aldehyde der Fettreihe.

B. Tollens (1) vervollständigte Seine früheren Angaben (2) über *Darstellung* und *Eigenschaften* des *Formaldehyds* resp. *Oxymethylens.* — Zwischen das Rohr mit den Platinspiralen und den Kühler empfiehlt Er eine nicht gekühlte Vorlage einzuschalten; in dieser sammelt sich eine an Rohformaldehyd relativ reiche (2 bis 3 Proc.) Flüssigkeit an. Die Gewinnung des Oxymethylens durch Verdunsten des Rohformaldehyds muſs bei möglichst niedriger Temperatur und mit vorher möglichst concentrirter Flüssigkeit ausgeführt werden. — Rohes Oxymethylen schmilzt bei 152°; durch Sublimation gereinigtes bei 171 bis 172°. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Oxymethylen, welches mit reinem oder alkalisch gemachtem Wasser in Berührung ist, keinen Sauerstoff auf. Beim Erhitzen mit Magnesia und Wasser auf 130 bis 220°, und wohl eben so beim Erhitzen mit den Alkalien, entstehen aus ihm Methylalkohol, Ameisensäure und *Methylenitan* (3). Das letztere, gewöhnlich durch Erwärmen von Rohformaldehyd mit Baryt auf 55 bis 60° dargestellt, besitzt, wenn es längere Zeit über Schwefelsäure und schlieſslich bei 100° getrocknet worden ist, die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; es ist optisch inactiv, gährungsunfähig und löslich in absolutem Alkohol; seine Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung ist ungefähr $^1/_4$ von derjenigen der Glucose und bleibt constant oder wird vermindert, wenn es mit Säuren erhitzt wird. Beim

(1) Ber. 1883, 917; ausführliche Abhandlung : Landw. Vers.-Stat. 29, 355. — (2) JB. f. 1882, 733. — (3) JB. f. 1861, 647.

Kochen des Methylenitans mit Salzsäure oder Schwefelsäure bildet sich keine Lävulinsäure, sondern Milchsäure und scheinbar Dimilchsäure. — Die früher erwähnte, bei 230 bis 250° schmelzende Verbindung konnte aus Kautschuk bis jetzt nicht gewonnen werden, wohl aber aus Rohformaldehyd, welchem eine geringe Menge Acetaldehyd zugesetzt worden war.

Aus W. Tistschenko's (1) Versuchen folgt, dafs *Oxymethylen* beim Erwärmen mit wässerigem *Chlor-*, *Brom-* oder *Jodwasserstoff* zu Ameisensäure und Chlor-, Brom- oder Jodmethyl reducirt wird und zwar, wie es scheint, gemäfs folgender Gleichung : $2 CH_2O + HX = CH_3X + CH_2O_2$.

A. Waage (2) berichtete ausführlicher (3) über die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Propionaldehyd.* — Die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ krystallisirt nach v. Lang aus Aether asymmetrisch: [a : b : c = 1 : 1,1848 : 0,8015; bc = 94°58′; ca = 72°25′; ac = 101°58′; beobachtet 110, 010, 001, 011, 101; vorherrschend 100]; sie ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Alkohol, Chloroform u. s. w. leicht löslich; mit verdünnten Säuren erhitzt zerfällt sie in Propionaldehyd, Methyläthylacroleïn $C_6H_{10}O$ (vgl. S. 958), Ammoniak und *Parvolin* $C_9H_{13}N$. Auch durch Erhitzen auf 200° von $C_{15}H_{29}N_3$, ebenso wie der Laugen, aus welchen es sich abgesetzt hat, läfst sich Parvolin und aufser diesem wohl auch Picolin gewinnen; am reichlichsten erhält man sie durch Erhitzen des aus Ammoniak und Propionaldehyd entstehenden Oeles auf 230° im geschlossenen Rohr. Ob diese Basen mit schon bekannten gleicher Zusammensetzung identisch sind, ist noch nicht entschieden. Das *Parvolin* $C_9H_{13}N$ ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit starkem, aromatischem Geruch und bitterem Geschmack. Sein *Pikrat* schmilzt bei 149°; das *Chloroplatinat* $(C_9H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$ schmilzt bei 188° und krystallisirt in rothen spitzigen, rosettenförmig gruppirten Krystallen. Der corrigirte Siedepunkt des Parvolins ist 198 bis 200° bei 745,5 mm Druck. Im Uebrigen zeigt dieses Parvolin dieselben Eigenschaften, welche Parvolin (4) aus bitumi-

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 29, 457. — (2) Monatsh. Chem. 4, 708. — (3) JB. f. 1882, 740. — (4) JB. f. 1854, 495; f. 1861, 502.

nösem Schiefer aufweist. Durch Oxydation des Parvolins mit Kaliumpermanganat wurde eine bei 219° schmelzende *Pyridindicarbonsäure* $C_7H_5NO_4$ erhalten, welche in weifsen mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Ihr *Cadmiumsalz* $C_7H_3NO_4Cd . 4 H_2O$ ist ein weifser krystallinischer Niederschlag; über Schwefelsäure oder bei 140° verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Das *Kupfersalz* $C_7H_3NO_4Cu$ scheidet sich aus kochenden Lösungen krystallinisch ab. Mit Eisenvitriol giebt die Säure erst eine rothe Färbung, dann einen braunen Niederschlag; mit Bleizucker eine weifse, in Essigsäure und in Bleizucker unlösliche Fällung. Bei der Destillation mit Aetzkalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und Pyridin; vielleicht ist sie identisch mit *Lutidinsäure* (1). — Das *Picolin* C_6H_7N siedet gegen 160°; sein Chloroplatinat $(C_6H_7N . HCl)_2PtCl_4$ ist hell gelbbraun und wird leicht harzig. — Beim Erhitzen von *Methyläthylacrolein* $C_6H_{10}O$ mit Ammoniak auf schliefslich 150° bildet sich gleichfalls Parvolin. — Waage's Vorschläge zur Ausführung von Stickstoffbestimmungen nach Dumas enthalten nichts wesentlich Neues.

W. Fossek (2) führt, um reinen, *acetonfreien Isobutyraldehyd* zu erhalten, den flüssigen Aldehyd durch concentrirte Schwefelsäure in die krystallisirte Modification über, wäscht diese mit Wasser und erhitzt sie dann mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade; nach circa einstündigem Kochen ist die ganze Menge des Polymeren in Isobutyraldehyd zurückverwandelt; der letztere siedet bei 63° (0° und 741 mm) und hat die Dichte 0,8057 bei 0°, 0,7898 bei 20°. — Ferner machte Derselbe (3) weitere (4) Mittheilungen über die Producte der Condensation von Isobutylaldehyd durch alkoholisches Kali (2 Thle. 13,5 procentiges). Bei dem Mischen erwärmen sich die Flüssigkeiten spontan bis 60°; nach 12 Stunden wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und Aether

(1) Vgl. die JB. f. 1880, 1127 erwähnte Abhandlung von Weidel und Herzig. — (2) Monatsh. Chem. 4, 660. — (3) Monatsh. Chem. 4, 663. — (4) JB. f. 1882, 740.

versetzt. Letzterer nimmt *Diisopropylglycol* $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$ auf; es löst sich leicht in Alkohol, wird auch von Wasser aufgenommen und krystallisirt nach v. Lang monoklinisch [a : b : c = 0,8223 : 1 : 1,9086; ac = 97°30'. Beobachtet: 100, 001, 111, $\bar{1}$11]. Dieses Glycol besitzt einen eigenthümlichen Geruch und kühlenden, an Pfefferminze erinnernden Geschmack; es schmilzt bei 51,5° und siedet bei 222 bis 223° (bei 150 bis 151° unter 25 mm Druck); seine Dampfdichte ist die der Formel $C_8H_{18}O_2$ entsprechende. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus ihm Isobuttersäure; Kaliumpermanganat bewirkt in neutraler Lösung die Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und eines nach Campher riechenden, bei 122 bis 124° siedenden Oeles. — *Diacetyldiisopropylglycol* $C_8H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$ ist eine dickliche, bei 235° siedende Flüssigkeit. — Beim Erwärmen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure entstehen sehr leicht zwei Verbindungen $C_8H_{16}O$; die eine, nach Campher riechende, siedet bei 120 bis 122°; die andere, geruchlose, bei 260 bis 262°. Sie zeigen sich indifferent gegen Silber- und Disulfitlösung; durch Oxydationsmittel werden sie nur schwierig angegriffen. — Ein *Diisopropyljodid* bildet sich bei 6- bis 8-stündigem Erhitzen auf 146° des Glycols mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure. Es wurde nicht rein dargestellt. Mit alkoholischem Kali verseift, liefert es einen farblosen, nach Petroleumäther riechenden Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, vielleicht $(CH_3)_2CHCH{=}CHCH(CH_3)_2$ (Siedepunkt 116 bis 126°). — Neben Diisopropylglycol entstehen Isobuttersäure und eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, welche in fächerförmigen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 92° erhalten wird. Sie ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, destillirt in hoher Temperatur unzersetzt und liefert ein *Calciumsalz* von der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$.

W. H. Perkin (jr.) (1) untersuchte die Condensationsproducte des *Isobutylaldehyds* durch *alkoholisches Kali*. Er

(1) Chem. Soc. J. 43, 90; vgl. JB. f. 1880, 697; f. 1882, 740.

liefs zuerst 50 Thle. Aldehyd mit 1 Thl. Kalihydrat in alkoholischer Lösung bei Temperaturen, die 30° nicht überschritten, 12 Stunden stehen und erhitzte dann 10 Minuten lang auf 50°. Hierbei entstanden eine *Octylacetessigsäure* $C_{12}H_{22}O_3$ vom Siedepunkt 245 bis 255°, welche unzersetzt destillirt und bei — 10° nicht fest wird, und ein Aldehyd $C_{12}H_{22}O_2$ (ein farbloses stark ätherisch riechendes Oel von brennendem Geschmack; wird bei — 10° nicht fest, reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich langsam mit Natriumdisulfit und nimmt Brom auf). Durch Reduction dieses Aldehyds wurde ein bei 270 bis 275° nicht ganz unzersetzt siedender *Alkohol* $C_{12}H_{26}O_2$ gewonnen, dessen *Acetat* $C_{12}H_{24}O_2(C_2H_3O)_2$ bei 180 bis 190° übergeht. — Wenn der Isobutylaldehyd bei 45° durch doppelt so viel Kali wie oben angegeben polymerisirt und die Mischung schliefslich zum Sieden erhitzt wird, so entstehen die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$ (siehe oben), $C_{16}H_{30}O_3$ (Siedepunkt 190 bis 200°), $C_{20}H_{38}O_4$ (Siedepunkt 223 bis 225°; campherartig riechend, reducirt ammoniakalisches Silber und verbindet sich mit Natriumdisulfit). Die letztere liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° ein bei 240 bis 242° siedendes farbloses Oel $C_{22}H_{40}O_5$; aus diesem entsteht durch Essigsäureanhydrid bei 210 bis 220° die Verbindung $C_{24}H_{42}O_6$ (Siedepunkt 248 bis 252°), welche durch alkoholisches Kali in Essigsäure, Isobuttersäure und den Alkohol $C_{20}H_{42}O_4$ (Siedepunkt 217 bis 232°) zerlegt wird. Aufser den genannten Verbindungen hat Perkin bei dem zweiten Polymerisationsverfahren noch die folgenden erhalten : $C_{24}H_{44}O_4$ (Siedepunkt 250 bis 255°) und $C_{28}H_{48}O_3$ (Siedepunkt 227 bis 229°).

Nach A. Michael und A. Kopp (1) entsteht aus *Aldehyd* und *Chlorzink* (bei 90°) *Kaliumformiat, Dikaliumphosphat, Kaliumacetat* und *Kaliumcarbonat*, als erstes Product stets *Aldol (β-Oxybuttersäurealdehyd)* $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ und erst aus diesem durch Wasserabspaltung *Crotonaldehyd*. Bei Anwendung von kohlens. Kali ist die Ausbeute an Aldol so reichlich, dafs Michael und Kopp

(1) Am. Chem. J. 5, 182.

empfehlen, Aldol auf diese Weise darzustellen; nur mufs man dazu die Reaction unter guter Kühlung verlaufen lassen. Auch Kalihydrat selbst, wenn in verdünnter Lösung angewandt, verwandelt den Aldehyd bei 90° in Aldol, dagegen sind Chlorkalium, salpeters. und schwefels. Kalium ohne Wirkung. Ganz anders wie die Kaliumsalze verhalten sich die Natriumsalze. Diese geben entweder — da sie in concentrirterer Lösung angewandt werden müssen, um überhaupt Umsetzung zu erzielen — Crotonaldehyd, oder lassen den Acetylaldehyd ganz unverändert. Nur bei Anwendung verdünnter Natronlauge wurde Aldol erhalten. Wasserfreie Soda wirkt selbst in mehreren Monaten auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Wird Aldol mit mäfsig concentrirten Lösungen von Chlorzink oder Alkalisalzen erhitzt, so wird es theilweise in Crotonaldehyd, theilweise in höher siedende Oele verwandelt. Crotonaldehyd selbst liefert bei gleicher Behandlung hochsiedende Producte. — Die Versuche wurden, so weit nicht anders angegeben, in geschlossenen Röhren bei 100° ausgeführt. — Aehnliche Versuche mit *Formaldehyd* führten nicht zu wohl definirten Körpern.

A. Wurtz erhielt früher (1) durch Erhitzen von *Aldol* eine neue Modification von Acetaldehyd. Diese Substanz hat Er jetzt etwas genauer untersucht (2). Sie entsteht, aber in sehr wechselnder Menge, bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Aldol auf 170°; am besten ist es, vom festen *Paraldol* auszugehen. Die Producte sind oft stark gefärbt; dann ist von der neuen Substanz nur sehr wenig vorhanden. Der stets vorhandene Crotonaldehyd wird abdestillirt und dann das bei 260 bis 300° Uebergehende in Wasser aufgenommen. Die mit wenig Aether ausgeschüttelte Lösung läfst man im Vacuum verdunsten und gewinnt aus dem Rückstande eine bei 170 bis 175° unter 10 mm Druck siedende Fraction. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ und im Quecksilberdampf auch eine dieser Formel entsprechende Dichte; ihr spec. Gewicht bei 0° ist

(1) JB. f. 1878, 612. — (2) Compt. rend. 97, 1525.

1,0941 bis 1,0953. Aus dieser farblosen dicken Flüssigkeit erzeugt nascirender Wasserstoff β-Butylglycol; Säurechloride bewirken die Bildung ätherartiger Substanzen; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid konnte aus ihr eine bei 275° siedende Verbindung gewonnen werden, welche nach Wurtz vielleicht aus *oxybutters. But lglycol* $CH_3CH(OH)CH_2CH_2$–O–$COCH_2CH(OH)CH_3$ besteht. Ueber die Constitution des isomeren Aldols ist noch nichts Sicheres mitgetheilt.

W. H. Perkin (jr.) (1) hat Seine Untersuchungen über die *Condensationsproducte* des *Oenanthols* (2) fortgesetzt. – Der *Aldehyd* $C_{14}H_{26}O$ gab bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig, mit Silberoxyd und mit dem Sauerstoff der Luft nur Heptylsäure, Hexylsäure und Kohlensäure : $C_{14}H_{26}O + O_5 = C_6H_{13}CO_2H + C_5H_{11}CO_2H + CO_2$, aber nicht die ihm entsprechende Säure $C_{14}H_{26}O_2$. Diese letztere entsteht neben Heptylalkohol, Heptylsäure, dem Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und einer bei 335 bis 340° unter 200 mm Druck siedenden Substanz $C_{28}H_{50}O$, wenn der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate hindurch der Einwirkung alkoholischen Kali's ausgesetzt wird. Sie siedet im Vacuum bei 275 bis 280°. Da 1 Mol. des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ in Schwefelkohlenstofflösung 1 Mol. Brom aufnimmt, so kommt ihm wohl die Formel CH_3–$(CH_2)_5$–CH=C=[–COH, –$(CH_2)_4$–CH_3] zu. Das Bromid resp. dessen Lösung zersetzt sich schon bei 30°. — Wird Oenanthol in essigs. Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht der *Alkohol* $C_{14}H_{28}O$; wirkt auf die ätherische Lösung des Oenanthols Wasserstoff, der aus Wasser und Natrium entwickelt wird, so bilden sich Heptylsäure, Heptylalkohol und ein *Aldehyd* $C_{14}H_{28}O$, welcher bei 29,5° schmilzt und bei 266 bis 268° siedet. Er verbindet sich langsam mit saurem schwefligs. Natron und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Aufserdem erhält man ein *Oel* $C_{21}H_{40}O$, welches unter 300 mm Druck bei 315 bis 320° siedet. Die Oxydation des festen Aldehyds $C_{14}H_{28}O$ führte zu Kohlen-

(1) Ber. 1883, 210, 1029; Chem. Soc. J. 43, 45, 67. — (2) JB. f. 1882, 741.

säure, Hexyl- und Heptylsäure wenn Chromsäure und Eisessig, zu Hexyl- und Heptylsäure wenn Kaliumpermanganat, zu Hexyl- und Heptylsäure und einer bei 300 bis 310° siedenden *Säure* $C_{14}H_{28}O_2$, wenn Silberoxyd angewandt wurde. Bei successiver Reduction mit Eisessig und Kupferzink und mit Natrium-Aether-Wasser entstand der bereits früher erwähnte *Alkohol* $C_{14}H_{30}O$. — Bezüglich der Constitution der beschriebenen Verbindungen nimmt Perkin Folgendes an. Der Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ ist nach Ihm *β-Heptyl-hexylaldehyd* $CH_3-(CH_2)_4-CH[-(CH_2)_6CH_3]CHO$, welchem die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ entspricht; der mit ihm isomere Alkohol ist ein Hexylquintyl-propylenalkohol $(C_6H_{13})-CH=C(C_5H_{11})-CH_2OH$; der Körper $C_{21}H_{40}O$ hat jedenfalls die durch folgende Formel ausgedrückte Constitution $CH(C_6H_{13})=C(C_5H_{11})-CH_2-CH(C_5H_{11})-CHO$ und dem Alkohol $C_{14}H_{30}O$ kommt die nachstehende Formel zu: $C_5H_{11}-CH(C_7H_{15})-CH_2OH$.

Derselbe (1) hat auch das bereits von Borodin (2) und Bruylants (3) beschriebene *feste Polymerisationsproduct* des *Oenanthols* untersucht. Es schmilzt nach Ihm bei 52 bis 53° und zersetzt sich bei der Destillation im Kohlensäurestrom in Oenanthol, den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und eine *Substanz* $C_{28}H_{51}O_3$, welche unter 250 mm Druck bei 330 bis 340° siedet. Letztere entsteht bei rascher Destillation in nur sehr geringer Menge. Wenn das polymere Oenanthol in ätherisch-essigsaurer Lösung durch Natrium reducirt wird, so bildet sich Heptylalkohol und ein *Körper* $C_{21}H_{44}O_2$, der bei 297 bis 300° siedet. — Quantitative Bestimmungen der Destillationsproducte lassen es Perkin wahrscheinlich erscheinen, dafs das polymere Oenanthol sich durch Vereinigung von 4 Mol. gewöhnlichen Oenanthols gebildet habe. — *Acetaldehyd* wird bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünntes *alkoholisches Kali* in Crotonaldehyd und Paraldehyd übergeführt.

S. B. Newbury (4) beschrieb anderen Orts die schon

(1) Ber. 1883, 1033; Chem. Soc. J. 43, 79. — (2) JB. f. 1872, 452; f. 1873, 476. — (3) JB. f. 1875, 479. — (4) Am. Chem. J. 5, 112.

früher besprochene Darstellung von *Aldol* und *Crotonaldehyd* (1). — Aus dem *Dichlorpseudobutylen* $CH_3CH=CH-CHCl_2$ (2) erhielt Er durch Brom *Dichlorpseudobutylendibromid* $CH_3CHBrCHBrCHCl_2$ als schwere ölige Flüssigkeit, die sich über 100° zersetzt und durch wässeriges Kaliumcarbonat zersetzt wird; hierbei scheint die Verbindung C_4H_6BrClO (Siedepunkt 115 bis 120°) zu entstehen. — Durch Vereinigung von Brom und Crotonaldehyd entsteht der ölige, nicht destillirbare *Dibrombutylaldehyd* $CH_3CHBrCHBrCHO$, dessen Dämpfe die Schleimhaut heftig reizen.

A. Wurtz (3) hat nachgewiesen, daſs bei gewöhnlicher Temperatur *Crotonaldehyd* sich unter dem Einflusse wässeriger Salpetersäure zum Theil in harzige Substanzen, zum Theil in *Aldol* $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ und *Dialdan* (4) $C_8H_{14}O_3$ verwandelt.

K. Natterer (5) erhielt *α-γ-Dichlorcrotonaldehyd* $CH_2Cl-CH=CCl-CHO$ durch fünfzehnstündiges Erhitzen auf 100° von *Monochloraldehydhydrat* (6) mit sehr wenig Schwefelsäure. Zur Reinigung wusch Er das Rohproduct mit Wasser und destillirte dann unter 18 mm Druck: bei 86 bis 87° geht die neue Verbindung über. Sie ist leicht beweglich, stark lichtbrechend, wird bei — 30° nicht fest, erstarrt aber im Kohlensäureschnee zu einer glasartigen Masse. Sie besitzt einen scharfen Geruch, löst sich nicht in Wasser und läſst sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Dieser Dichloraldehyd reducirt Silberlösung, giebt mit Kalilauge ein Harz und verbindet sich mit Natriumdisulfit zu $C_4H_4Cl_2O, SO_3NaH$, weiſsen, schwerlöslichen Krystallen, welche 3 oder 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus dieser Verbindung läſst sich durch Soda der Aldehyd nicht wieder abscheiden. — *α-γ-Dichlor-α-β-Dibrombutyraldehyd* $CH_2ClCHBrCClBrCHO$ entsteht durch Vereinigung des Dichlorcrotonaldehyds mit Brom. Er ist eine Flüssigkeit, die bei —30°

(1) JB. f. 1881, 598. — (2) JB. f. 1872, 438. — (3) Compt. rend. **97**, 1169. — (4) JB. f. 1876, 484; f. 1881, 515. — (5) Monatsh. Chem. **4**, 539; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **88**, 213. — (6) JB. f. 1882, 735.

dicklich, bei — 78° glasig wird; seine Disulfitverbindung krystallisirt; sein *Hydrat* $C_4H_4Cl_2Br_2O, H_2O$ schmilzt gegen 72°. Durch Sodalösung wird der Aldehyd zersetzt. — *Trichlorbutyraldehyd,* $C_3H_4Cl_3CHO$, aus dem Dichlorcrotonaldehyd und Chlorwasserstoff gewonnen, besteht aus einer schwer beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 78° glasig wird, sich in Wasser nicht löst und kein Hydrat bildet. Durch rauchende Salpetersäure wird dieser Aldehyd zu *Trichlorbuttersäure* $C_3H_4Cl_3CO_2H$ (Schmelzpunkt 73 bis 75°; in 20 Thln. Wasser löslich), Monochloressigsäure, Oxalsäure und Chlorpikrin oxydirt. Bei Oxydation des Dichlorcrotonaldehyds mit rauchender Salpetersäure entstehen die drei zuletzt genannten Körper. — Nach vierwöchentlichem Zusammenstehen des Dichloraldehyds mit Essigsäure und Eisenfeile war derselbe zu Normalbutylalkohol und einem *Crotonylenalkohol* reducirt worden, aus dem mittelst Brom und Wasser *Butenylglycerin* (1) gewonnen werden konnte.

E. Odernheimer (2) erhielt *Furfuraldoxim* (3) C_4H_3O CHNOH, indem Er *Furfurol* C_4H_3OCHO mit mehr als 2 Mol. salzs. *Hydroxylamin* und der nöthigen Menge Soda versetzte, das Ganze 12 Stunden an warmem Orte stehen liefs und dann mit Aether extrahirte. Aus Ligroïn krystallisirt die Verbindung in dünnen Nadeln, welche bei 45 bis 56° schmelzen; nach mehrmaligem Schmelzen, nach dem Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischem salzs. Hydroxylamin zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 89°; ebenso, wenn man sie in Natronlauge löst, wieder durch eine Säure abscheidet und dann umkrystallisirt. Alle anderen Eigenschaften des Furfuraldoxims bleiben bei dieser Erhöhung des Schmelzpunkts unverändert; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., nur schwierig in kaltem Wasser; bei 201 bis 208° destillirt es fast unzersetzt. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört, zum Theil unter Bildung von Blausäure; dagegen scheint es gegen Reductionsmittel sehr beständig zu sein. Säuren bewirken in der Wärme Abspaltung von Hydroxylamin. Da das

(1) JB. f. 1881, 597. — (2) Ber. 1883, 2988. — (3) JB. f. 1882, 743.

Furfuraldoxim selbst bei 140 bis 160° gegen salzs. Hydroxylamin beständig ist, glaubt Odernheimer, dafs es ein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom enthalte : [N(OH)=CH-C=CH-CH=CH]O. — *Salzs. Furfuraldoxim* C_4H_3O CHNOH.HCl, ist ein weifses Krystallpulver, welches an der Luft sehr leicht Chlorwasserstoff verliert. — *Furfuraldoxim-Natrium* $C_4H_3OCHNONa . 3H_2O$ scheidet sich in weifsen Schuppen aus, wenn eine ätherische Lösung von Furfuraldoxim mit Natriumalkoholat versetzt wird. Die Lösung dieses Salzes giebt mit den Lösungen vieler Metallsalze Niederschläge, mit Eisenchlorid eine intensive dunkelrothe Farbe. — *Furfuraldoxim-Aethyläther* $C_4H_3OCHN-OC_2H_5$ ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. — Mit Anilin, Toluidin u. s. w. bildet das Furfuraldoxim bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe, bläulich schimmernde Lösung. — *Brenzschleimsäure* und *Furfuralkohol* waren auf *Hydroxylamin, Phtalanil* und *Phtalimid* auch auf salzs. Hydroxylamin ohne Wirkung.

A. Lieben und S. Zeisel (1) veröffentlichen eine ungemein ausführliche und umfangreiche Arbeit über die *Condensationsproducte* der *Aldehyde* und ihre *Derivate;* auf die Einzelheiten dieser Untersuchung kann hier nicht eingegangen werden und sei wegen derselben auf die Originale verwiesen. — Die bereits früher (2) von Ihnen beschriebene Verbindung $C_6H_{10}O$, welche sich beim 48 stündigem Erhitzen von Propionaldehyd mit dem gleichen Volumen 46 procentiger Natriumacetatlösung auf 100° bildet, ist jetzt von Ihnen als *Methyläthylacroleïn (Propylidenpropylaldehyd)* $CH_3CH_2CH=C=[-CH_3, -CHO]$ erkannt worden. Sie ist eine farblose, durchdringend riechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 136,7° bis 137,3° (corr.), absorbirt lebhaft Sauerstoff und verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirenden Substanz; aus dieser wird sie nicht durch Soda, wie es scheint aber durch Baryt wieder

(1) Monatsh. Chem. 4, 10 bis 87, 531 bis 538; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 110; 88, 205. — (2) JB. f. 1879, 551; vgl. auch JB. f. 1881, 595, 598.

abgeschieden. Die Verbindung mit Chlorwasserstoff, $C_6H_{10}O . HCl$, ist sehr zersetzlich; beständiger ist das Bromid, ein *Dibromcapronaldehyd*, $C_6H_{10}Br_2O$; er besteht in einem farblosen schweren Oele, welches in der Kältemischung nicht erstarrt; sein Dampf reizt zu Thränen; in Wasser ist er unlöslich, beim Aufbewahren zersetzt er sich allmählich. Mit Natriumdisulfit verbindet sich dieses Bromid zu $C_6H_{10}Br_2O . SO_3NaH . 3H_2O$. — Durch Eisenfeile und Essigsäure läfst sich Methyläthylacroleïn, welches sich gegen andere Reductionsmittel ziemlich widerstandsfähig zeigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciren; hierbei entstehen im Wesentlichen *Methylpropylacetaldehyd (Capronaldehyd)*, *Methylpropylcarbincarbinol* (Hexylalkohol) CH_3–$(CH_2)_2$–$CH(CH_3)CH_2OH$ und ein ungesättigter Alkohol $C_6H_{12}O$. Der *Capronaldehyd*, $C_6H_{12}O$, siedet bei 116° corr., aus seiner Disulfitverbindung wird er durch Soda abgeschieden und hierdurch läfst er sich leicht von Methyläthylacroleïn trennen. Bei der Oxydation entsteht aus ihm *Methylpropylessigsäure* (1), deren Calciumsalz mit 5, 4 und 1 Mol. Wasser zu krystallisiren scheint. Den Siedepunkt (corr.) der Säure bestimmten Lieben und Zeisel zu 194°; den ihres Aethyläthers zu 151°; das spec. Gewicht des Aethers zu 0,8841 bei 0° (auf Wasser von 0° bezogen). — Um den Hexylalkohol von dem gleichzeitig entstandenen ungesättigten Alkohol zu trennen, wurde letzterer durch Erhitzen des Gemisches mit Brom und Wasser in das entsprechende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Glycerin übergeführt. Der Hexylalkohol siedet bei 146,6° (corr.), sein spec. Gewicht bei 0° wurde zu 0,8396 und 0,8375 gefunden; das *Acetat* $C_6H_{13}C_2H_3O_2$ siedet bei 162,2° und hat bei 25° das spec. Gewicht 0,8717. Das *Bromür* $C_6H_{13}Br$ siedet bei 142 bis 145°. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch bildet sich neben der schon erwähnten Capronsäure eine geringe Menge von *Methylpropylketon* $CH_3COC_3H_7$. — Das oben erwähnte *Hexylenglycerin* $C_6H_{11}(OH)_3$ = $CH_3CH_2CH(OH)C\equiv$[–OH, –CH_3, –CH_2–OH], ist ein farbloses dickliches Liquidum, welches bei 170 bis

(1) Saytzeff, JB. f. 1878, 724; f. 1881, 706.

176° (corr.) unter 753 mm Druck siedet. Das entsprechende *Hexenyltriacetin* $C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$ siedet unter 21 mm Druck bei 153,8 bis 155,8° (corr.); unter gewöhnlichem Druck geht es bei 270° über, zersetzt sich aber dabei zum Theil. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor konnte aus dem Glycerin ein bei 154 bis 160° siedendes Hexyljodid gewonnen werden. — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, mit Silberoxyd und Wasser und mit Sauerstoff entstehen aus dem Methyläthylacroleïn Methylpropylketon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, *α-Methyl-β-Aethylacrylsäure* und eine *Dioxycapronsäure*. Die letztere, $C_6H_{12}O_4 = CH_3CH_2CH(OH)C(OH)(CH_3)COOH$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die sich in Wasser leicht lösen und bei 150,7° (corr.) schmelzen. Das *Calciumsalz* besitzt die Formel $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 . 3H_2O$; in seiner Lösung rufen Silber-, Kupfer- und Bleisalze keine Niederschläge hervor. Die *α-Methyl-β-Aethylacrylsäure (Homotiglinsäure)* $C_6H_{10}O_2 = CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CO_2H$ ist in Wasser wenig löslich, bei 213° (corr.) destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform löst sie sich sehr leicht. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als Oel abgeschieden, welches nach und nach erstarrt; es entstehen alsdann grofse, bei 24,4° schmelzende, monosymmetrische Prismen, die durch v. Lang gemessen worden sind. [a : b : c = 1,4087 : 1 : 0,3847; ac = 104°38′. Formen : 110, 011]. Das spec. Gewicht der Säure ist bei 25° 0,9812, bezogen auf Wasser derselben Temperatur. — Das *Calciumsalz* $Ca(C_6H_9O_2)_2 . 4H_2O$ krystallisirt in Warzen oder Nadeln, das *Silbersalz* $AgC_6H_9O_2$ in Nadeln oder Blättchen. Durch Jodwasserstoff oder Zink und Bromwasserstoff wird Homotiglinsäure zu der oben beschriebenen Capronsäure reducirt. — *Dibromcapronsäure*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, ist in Schwefelkohlenstoff schwer löslich; sie schmilzt bei 97,6° (corr.) und krystallisirt nach v. Lang monosymmetrisch [a : b : c = 0,9565 : 1 : 0,5331; ac = 94° 36′; Formen : 001, 110, 011; Spaltbarkeit unvollkommen nach 001]. Sie entsteht durch Vereinigung der Homotiglinsäure mit Brom. Wird sie mit Wasser auf 100° erhitzt, so bilden sich

Kohlensäure, Methylpropylketon, Methyläthylacrylsäure, Dioxycapronsäure und ein *Bromamylen* C_5H_9Br vom Siedepunkt 110 bis 115°. — Ferner haben Lieben und Zeisel *Aldehyd* und *Monochloraldehydhydrat* (1) durch vorsichtiges Erwärmen mit einander condensirt und so, allerdings nicht in völlig reinem Zustande, neben anderen zum Theil harzigen Producten, *Monochlorcrotonaldehyd* C_4H_5ClO erhalten, welcher zwischen 148 und 160° siedet. Mit Chlor und Wasser geht derselbe in *Butylchloralhydrat* $C_4H_5Cl_3O . H_2O$ (2) über. v. Lang hat letzteres gemessen : [rhombisch; a : b : c = 0,6486 : 1 : 1,1939; beobachtet (001) : (011) : (111)]. Da das aus diesem Hydrat entstehende *Dichlorpropylen* $C_3H_4Cl_2$ (Siedepunkt 77°) bei der Oxydation reichliche Mengen von Essigsäure liefert, ist für das Butylchloralhydrat die folgende Constitutionsformel anzunehmen : $CH_3CHCl . CCl_2CHO$ und für den Monochlorcrotonaldehyd die nachstehende : $CH_3CH{=}CClCHO$.

Nach T. Komnenos (3) entstehen beim Erhitzen von *Malonsäure* (1 Mol.) mit *Paraldehyd* (2 Mol.) und *Essigsäureanhydrid* (1 Mol.) auf dem Wasserbade unter Druck Kohlensäure, *Crotonsäure* $C_4H_6O_2$ und *Aethylidendiessigsäureanhydrid* $C_6H_8O_3$; bei Anwendung der dreifachen Menge von Essigsäureanhydrid bildet sich fast keine Crotonsäure, wohl aber *Aethylidendiacetat* $CH_3CH(C_2H_3O_2)_2$ (Siedepunkt 166 bis 168°). Reichlicher gewinnt man Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure (1 Mol.), Eisessig (1 Mol.) und überschüssigem Paraldehyd. — *Aethylidendiessigsäureanhydrid* siedet bei 282 bis 284° und schmilzt bei 46°; aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in feinen weifsen Prismen; in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht, in Petroläther kaum löslich. Seine Dampfdichte entspricht der oben angeführten Formel. Durch Wasser wird das Anhydrid sehr leicht in die *Aethylidendiessigsäure (β-Methylglutarsäure)* $C_6H_{10}O_4 = CH_3CH(CH_2COOH)_2$ verwandelt. Diese krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Schwefel-

(1) JB. f. 1882, 736. — (2) JB. f. 1875, 465, 478. — (3) Ann. Chem. 218, 145.

kohlenstoff in glasglänzenden kurzen Prismen oder dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86°; sie ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich; von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther wird sie nur schwierig aufgenommen. Das *Calciumsalz* $C_6H_8CaO_4$ besteht aus einer leicht löslichen krystallinischen Masse, das *Bleisalz* $2\,C_6H_8PbO_4 . H_2O$ aus rhombischen Nädelchen (ă : b̄ : c̆ = 0,6331 : 1 : 0,6072; Formen: P, ∞P, ∞P̄∞, ∞P̆∞). — *Crotonsäure* ensteht überdieſs schon, wenn wässerige Lösungen von *malons. Natrium* oder *Kalium* mit *Aldehyd* erhitzt werden. Essigsäure und *Crotonsäure*, sowie Malonsäure und Crotonsäure reagiren selbst bei 150° nicht auf einander. — Werden *malons. Aethyläther* (1 Mol.), Acetaldehyd (2 Mol.) und Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$ Mol.) zwei Tage in verschlossenen Gefäſsen auf 100° erhitzt, so entstehen *Aethylidenmalonsäureäther* und Aethylidendimalonsäureäther. Der erstere, $CH_3CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein farbloses, campherähnlich riechendes Liquidum, welches unter 17 mm Druck bei 115 bis 118° siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,0435 besitzt. Der *Aethylidendimalonsäureäther* $CH_3CH{=}[-CH(COOC_2H_5)_2]_2$ besteht aus einem dickflüssigen, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbarem Oele, welches unter 20 mm Druck bei 209 bis 212° übergeht. Er entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von Malonsäureäther (1 Mol.) und Aethylidenmalonsäureäther. — Die Darstellung der freien Aethylidenmalonsäure ist bis jetzt noch nicht gelungen. Beim Verseifen des Aethers mit Barythydrat entsteht unter anderen eine Säure $C_5H_8O_5$, vielleicht *Hydroxyäthylmalonsäure* $CH_3CH(OH)CH(CO_2H)_2$; bei der Verseifung mit wässerig-alkoholischem Kali bildeten sich Aldehyd, Harz und eine Säure, welche bei der Destillation in Kohlensäure und Aethylidendiessigsäure zerfiel. Eine sich in gleicher Art verhaltende Säure wurde aus dem Aethylidendimalonsäureäther gewonnen. — *Propylidenessigsäure* $CH_3CH_2CH{=}CH\,CO_2H$, aus Malonsäure, Propylaldehyd und Eisessig dargestellt, siedet bei 194 bis 198° und besitzt bei 15° annähernd das spec. Gewicht 0,9922; ihr *Silbersalz* $C_5H_7AgO_2$ ist weiſs, voluminös und schwer löslich. Zugleich mit ihr bildet sich *Propylidendi-*

essigsäure (β-Aethylglutarsäure) $CH_3CH_2CH=[-CH_2CO_2H]_2$; sie krystallisirt in kleinen, leicht löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. — Aceton wirkt bei Gegenwart von Eisessig bei 100° nicht auf Malonsäure ein. — Die aus *Methylal* und *Malonsäure* unter dem Einflusse von Eisessig und concentrirter Schwefelsäure entstehende Säure krystallisirt nicht und liefert auch nicht krystallisirende Salze; aus *Chloral* und *Malonsäureäther* wurde *Trichloräthylidenmalonsäureäther* $CCl_3CH=C=(CO_2C_2H_5)_2$ als farbloses dickflüssiges Oel gewonnen, welches unter 23 mm Druck bei 160 bis 164° siedet; aus *Dichloressigsäure* und *malons. Silber* bildet sich nach folgender Gleichung *Fumarsäure* :



$$C_3H_2O_4Ag_2 + CHCl_2CO_2H = 2\,AgCl + CO_2 + C_4H_4O_4.$$

Nach L. Claisen und F. E. Matthews (1) leiten sich vom *Acetessigäther* zwei Reihen von *Aldehydderivaten* ab; die einen, welche sich mit grofser Leichtigkeit bilden, enthalten den Aldehydrest in der Methylengruppe, besitzen also die Formel $CH_3COC(=CHR)CO_2C_2H_5$; die anderen, vorläufig nur von mono- und diäthylirten Abkömmlingen bekannt, enthalten ihn in der Methylgruppe : $CH(=CHR)COCR_2CO_2C_2H_5$. — Im Anschlufs an eine frühere Mittheilung Claisen's (2) beschreiben Sie die folgenden Verbindungen. — *Acetisobutylidenessigäther*, $C_6H_8(C_4H_8)O_3$, ist ein farbloses, bei 219 bis 222° siedendes Liquidum von angenehmem pfefferminzartigem Geruch. — *Acetamylidenessigäther*, $C_6H_8(C_5H_{10})O_3$, siedet bei 237 bis 241° unter geringer Zersetzung; sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 0,9612. — *Acettrichloräthylidenessigäther*, $C_6H_8(C_2HCl_3)O_3$, durch längeres Erhitzen von Chloralanhydrid, Acetessigäther und Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° dargestellt, ist nur im Vacuum unzersetzt destillirbar; er besteht aus einem dickflüssigen farblosen Oel vom spec. Gewicht 1,3420 bei 15°. — *Acetallylidenessigäther* konnte nicht dargestellt werden; *Acetfurfuralessigäther*, $C_6H_8(C_5H_4O)O_3$, wie das Chloralderivat gewonnen, krystallisirt aus Aether und aus Alkohol in grofsen rhombischen Krystallen vom

(1) Ann. Chem. **218**, 170; vgl. Chem. Soc. J. **43**, 200. — (2) JB. f. 1881, 580.

Schmelzpunkt 62 bis 62,5°, welche von Bodewig gemessen worden sind [a : b : c = 0,4390 : 1 : 0,46454; Formen : 2 P ∞̆, P̆ 2, ∞P∞̄, ∞P∞̆, ∞P; P̆ 2 : P̆ 2 = 40°37,5′ und 51°16,5′; Spaltbarkeit gut nach ∞P∞̆; damit parallel die Ebene der optischen Axen; Doppelbrechung stark]. Unter 30 mm Druck destillirt der Aether bei 188 bis 189°. — *Acetbenzalessigäther (α-Acetzimmtsäureäther)*, $CH_3COC(=CHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, ist frisch destillirt ein farb- und geruchloses, sehr dickflüssiges und stark lichtbrechendes Oel, welches bisweilen sofort, manchmal aber erst nach langer Zeit zu einer grofskrystallinischen, bei 59 bis 60° schmelzenden Masse erstarrt. Bei 295 bis 297° siedet er nicht ganz ohne Zersetzung (unter 17 mm Druck bei 180 bis 182°). In Chloroform löst er sich leicht, in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff nur schwierig; von Petroläther wird er nur in der Hitze aufgenommen. Aus Aether und Alkohol krystallisirt er in rhombischen Tafeln, welche gleichfalls von Bodewig gemessen worden sind. [a : b : c = 0,44698 : 1 : 0,96176; Formen : P, 0P, ∞P∞̆, 1/3 P∞̆, P : P (Basiskante) 45°58,5′; P : P (Polkante an Axe a) 44°8′; Spaltbarkeit nicht nachweislich; optische Axenebene parallel ∞P∞̆]. In wässerigen Alkalien löst sich der Aether nicht; von englischer Schwefelsäure wird er in der Kälte mit hellgelber, in der Wärme mit dunkelrother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelblichweifser Niederschlag ab, der sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Das *Dibromid* des Aethers, $C_{13}H_{14}O_3Br_2$, schmilzt bei 97 bis 97,5°. Mit Salzsäure liefert der Aether zwei Verbindungen $C_{13}H_{15}ClO_3$; die eine löst sich leicht in Petroläther und krystallisirt daraus in Prismen vom Schmelzpunkt 40 bis 41°; die andere, in Petroläther schwer löslich, krystallisirt in kleinen Rhomboëdern oder triklinen Tafeln, welche bei 71 bis 72° schmelzen. An feuchter Luft zersetzen sich diese Verbindungen. — *Benzalacetäthylessigäther*, $C_6H_5CH=CH-CO-CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, siedet unter 200 mm Druck bei 205 bis 220°. — *Benzalacetdiäthylessigäther*, $C_6H_5CH=CH-CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, siedet bei 16 mm Druck von 200 bis 205°; er erstarrt krystallinisch und schmilzt dann bei 101 bis 102°;

er wurde auch aus der Natriumverbindung des zuletzt beschriebenen Aethers durch Jodmethyl erhalten. Sein *Dibromid* $C_{17}H_{22}O_3Br_2$ schmilzt bei 55°; es ist leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

A. Michael und A. M. Comey (1) erhielten eine *Verbindung* $C_{18}H_{20}O_4$, als Sie eine Lösung von 1 Thl. *Aldehyd* und 1 Thl. *Orcin* in 8 Thln. absoluten Alkohols mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzten. Der anfangs weifse Niederschlag färbt sich an der Luft schwach gelblich; bei 100° schwärzt er sich; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich; seine Lösung in Alkalien oxydirt sich sehr schnell an der Luft. — Bei 12- bis 24stündigem Kochen von *Chloralhydrat* (5 Thln.), *Resorcin* (10 Thln.) und Wasser (40 Thln.) scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $C_8H_6O_3$ ab. In reinem Zustande sieht diese phenolartige Verbindung weifs aus; doch oxydirt sie sich ungemein schnell und nimmt dabei eine gelbliche Farbe an. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich allmählich blau, die in Alkali braun. Durch Kaliumpermanganat wird die Verbindung zu Kohlensäure oxydirt; ein Zwischenproduct zu erhalten war nicht möglich. Das *Acetylderivat* $C_8H_4O_3(C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol in weifsen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 159°; das *Benzoylderivat* $C_8H_4O_3(C_7H_5O)_2$ schmilzt bei 165°. — Aehnliche Verbindungen wurden aus *Chloralhydrat* und *Orcin* gewonnen; das Phenol schmilzt bei 250°, der Essigäther bei 190°.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

E. Paternò und S. Scichilone (2) hatten A. Étard's (3) Angaben über die Oxydation des *Cymols* durch *Chromoxychlorid*

(1) Am. Chem. J. 5, 349. — (2) JB. f. 1881, 602. — (3) JB. f. 1878, 819; f. 1881, 284.

nicht bestätigt gefunden. Letzterer zeigte nun (1), dafs aus reinem Cymol auf angegebene Weise zwei *Cuminsäurealdehyde* entstehen; der eine schmilzt bei 80° und oxydirt sich an der Luft zu einer bei 51° schmelzenden Cuminsäure; der andere, flüssige, siedet bei 220° und liefert eine Säure vom Schmelzpunkt 128°. — Aus *Mesytilen* (in 10 Thln. Schwefelkohlenstoff) und Chromoxychlorid (mit Schwefelkohlenstoff verdünnt) entstand zuerst die Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3CH=[OCrCl_2OH]_2$ und aus dieser durch Wasser *Mesitylensäurealdehyd* $C_9H_{10}O$, eine ölige, wie Campher riechende Flüssigkeit, die an der Luft sehr schnell in Mesitylensäure übergeht. — Aus einem Gemische von *o-* und *p-Amyltoluol* wurde ein Niederschlag der Zusammensetzung $CH_3C_6H_4C_5H_9[OCrCl_2OH]_2$ und aus diesem ein bei 230 bis 245° siedendes Gemenge der Aldehyde $C_{12}H_{16}O$ erhalten. — Aus *Phenetol, o-* und *p-Kresol* bildeten sich chinonartige Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ (aus Phenetol), $C_7H_6O_3$ (aus o-Kresol) und $C_{14}H_{10}O_8$ (aus p-Kresol). — Auch *Styrol* verbindet sich mit Chromoxychlorid.

W. Trzciński (2) beschreibt als *Melinoïntrisulfosäure* (3) eine Verbindung $C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$, welche man am Bequemsten aus dem von Baeyer (4) aus Bittermandelöl und β-Naphtol erhaltenen Körper $C_{34}H_{26}O_3$ darstellen kann. 1 Thl. Bittermandelöl, 2 Thle. β-Naphtol, 1 Thl. Alkohol und 0,6 Thle. concentrirter Schwefelsäure läfst man in der Wärme auf einander wirken; die beim Erkalten entstehenden Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, getrocknet und nach und nach in die vierfache Menge concentrirter, auf 100° erwärmter Schwefelsäure eingetragen. Man erhitzt dann bis gegen 200°, wobei lebhafte Entwicklung schwefliger Säure stattfindet und fällt danach die Melinoïntrisulfosäure mit Wasser aus. Auch durch 2½- bis 3-stündiges Erhitzen von *p-Oxybenzaldehyd* (5 Thln.) mit *β-Naphtol* (12 Thln.) (5) und concentrirter Schwefelsäure (50 Thln.)

(1) Compt. rend. 97, 909. — (2) Ber. 1883, 2835. — (3) μήλινος = orangegelb. — (4) JB. f. 1872, 392. — (5) An Stelle von β-Naphtol kann man auch β-Naphtolsulfosäure verwenden.

auf dem Wasserbade läfst sich die Trisulfosäure gewinnen. Auf Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung scheidet sich ein orangerother Körper aus, der zur Reinigung in das Kalksalz übergeführt wird. Aus der Lösung desselben fällt auf Zusatz von Salzsäure eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit Melinoïntrisulfosäure, welche bei 120 bis 130° allen Chlorwasserstoff verliert. Die Trisulfosäure ist in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser ziemlich löslich; die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure fluoresciren stark grün. Aus der wässerigen Lösung fällt die Trisulfosäure auf Zusatz von Mineralsäuren in gelblichen Flocken. Bei 300° bleibt die Säure anscheinend unverändert. Die wässerigen Lösungen der melinoïntrisulfos. *Salze* sind farblos; das *Baryum-*, *Blei-*, *Eisenoxyd-* und *Silbersalz* sind schwer löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in farblosen wasserhaltigen Nadeln; bei 300° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_{34}H_{17}O_{3}(SO_{3}K)_{3}$; das *Calciumsalz* $[C_{34}H_{17}O_{12}S_{3}]_{2}Ca_{3}$ (bei 130° getrocknet) krystallisirt gleichfalls in Nadeln, ebenso das analog zusammengesetzte Baryumsalz. Durch Zinkstaub wird die Trisulfosäure in alkoholischer Lösung reducirt; das Reductionsproduct, braunrothe, concentrisch gruppirte, in Alkali lösliche Prismen, ist noch nicht untersucht. — Aus *Salicylaldehyd* und *β-Naphtol* konnte die Melinoïntrisulfosäure nicht erhalten werden; ebensowenig aus *p-Oxybenzaldehyd* und *α-Naphtol* oder *β-Dinaphtol*. — Aus *Salicylaldehyd* (2,5 Thle.), *Phenol* (1 Thl.), Schwefelsäure (0,66 Thln.) und Eisessig (0,33 Thln.) entstand ein *Oxyaurin* $C_{19}H_{14}O_{4}$ (1).

Nach A. Michael (2) werden Mischungen *aromatischer Aldehyde* mit *Phenolen* (in alkoholischer oder wässeriger Lösung) durch geringe Quantitäten verdünnter Säuren in weifse Harze verwandelt. Das *Resorcin-Benzaldehydharz* wandelt sich durch Einwirkung der Säure zum Theil in zwei krystallinische Verbin-

(1) JB. f. 1876, 465. Liebermann hatte dort gezeigt, dafs der aus Salicylaldehyd, Phenol und Schwefelsäure entstehende Farbstoff der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung ist als Rosolsäure oder Aurin. — (2) Am. Chem. J. 5, 338.

dungen um, von denen die eine mit dem bei 100° getrockneten Harze isomer ist. Aehnlich wie verdünnte Säuren wirken Kalihydrat, Natronhydrat und Kaliumcarbonat auf die Benzaldehydresorcinmischung. Die Zusammensetzung des im Vacuum getrockneten Harzes ist $C_{26}H_{20}O_4 . 3H_2O$, des im Kohlensäurestrom bei 100° behandelten $C_{26}H_{20}O_4$. Eine Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 . 4H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln oder Prismen. Auch zwei Acetylverbindungen $C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$ werden beschrieben; die eine ist weifs und amorph; die andere kann aus Xylol in Prismen erhalten werden. Auf die Einzelheiten der zahlreichen, aber nicht zu definitiven Resultaten führenden Versuche sei verwiesen.

C. Paal (1) erkannte die von Ihm früher durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub erhaltene Verbindung (2) als *Hydrobenzoïndiacetat* $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5CH(COCH_3)CH(COCH_3)C_6H_5$ (Schmelzpunkt 134 bis 135°).

B. Priebs (3) erhielt durch Erhitzen von *Nitromethan* mit *Benzaldehyd* auf 160° *Phenylnitroäthylen* (4) : $C_6H_5CHO + CH_3NO_2 = H_2O + C_6H_5CH{=}CHNO_2$; aus *Benzaldehyd* und *Nitroäthan* entstand *Phenylnitropropylen* $C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$ (Schmelzpunkt 64°).

L. Claisen und L. Crismer (5) haben *Benzalmalonsäureäther* $C_6H_5CH{=}C{=}(CO_2C_2H_5)_2$ entweder durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Malonsäureäther und Benzaldehyd auf 150 bis 160°, oder durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in dasselbe dargestellt. Letzteren Falls wurde nach 6 bis 8 Tagen die Salzsäure durch Erwärmen im luftverdünnten Raum und Kohlenstrom entfernt; alsdann rectificirten Sie unter vermindertem Druck. Der Aether ist farb- und fast geruchlos, glycerindick, stark lichtbrechend; bei 15° besitzt er das spec. Ge-

(1) Ber. 1883, 636. — (2) JB. f. 1882, 744. — (3) Ber. 1883, 2591. — (4) *Nitrostyrol*, vgl. JB. f. 1873, 723. — (5) Ann. Chem. 218, 129; vgl. auch einleitende Bemerkungen von Claisen, Ann. Chem. 218, 121; ferner JB. f. 1881, 621, 624; f. 1882, 768.

wicht 1,1105. Er destillirt bei 196 bis 200° unter 13 bis 14 mm, bei 215 bis 217° unter 30 mm Druck; kleine Mengen lassen sich bei raschem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck bei 308 bis 312° destilliren. Mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit englischer Schwefelsäure und rauchender Salzsäure mischt sich der Aether. Aus ihm läfst sich durch Verseifen mit Barytwasser *Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH{=}C{=}(CO_2H)_2$ darstellen. Gleichzeitig bilden sich in geringer Menge Kohlensäure und Zimmtsäure, Bittermandelöl und Malonsäure. Von der Zimmtsäure läfst sich die Benzalmalonsäure durch Auskochen mit Benzol und dann mit Chloroform befreien. Bequemer wie aus dem Aether kann man die Säure durch zehnstündiges Erhitzen gleicher Theile Benzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewicht Eisessig auf dem Wasserbad darstellen; beim Erkalten scheidet sie sich krystallisirt ab. Die Benzalmalonsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 195 bis 196° schmelzen; bei 200° findet Zersetzung in Kohlensäure und Zimmtsäure statt : $C_6H_5CHC(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5CH{=}CHCOOH$. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei andauerndem Kochen der Säure mit Wasser ein; jedoch zerfällt sie hierbei hauptsächlich in Benzaldehyd und Malonsäure. In Benzol, Chloroform und Ligroïn ist Benzalmalonsäure so gut wie unlöslich. Ihre *Salze* krystallisiren gut und sind gegen Wasser beständiger wie die freie Säure. Das *Silber*salz $C_{10}H_6Ag_2O_4$ ist ein weifser unlöslicher Niederschlag; die Salze von *Calcium*, *Blei*, *Zink*, *Mangan* und *Cadmium* setzen sich in Krystallen ab; zum Theil erst nach einiger Zeit; das Cadmiumsalz auch aus sehr verdünnter Lösung; Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Ferro- und Aluminiumsulfat geben mit 12procentiger Lösung von Natriumbenzalmalonat keinen Niederschlag; ebenso Quecksilber- und Magnesiumchlorid. — Durch Natriumamalgam wird Benzalmalonsäure zu *Benzylmalonsäure* (1) $C_6H_5CH_2CH(CO_2H)_2$ (Schmelzpunkt 117°) reducirt. — Durch Brom wird mit Chloroform überschichtete Benzalmalonsäure nicht angegriffen; ihr Natriumsalz

(1) JB. f. 1880, 885.

dagegen setzt sich in wässeriger Lösung mit Brom nach der Gleichung $C_6H_5CHC(CO_2Na)_2 + Br_2 = C_6H_5CHCBrCO_2Na + CO_2 + NaBr$ unter Bildung von *Monobromzimmtsäure* (1) um. — Mit alkoholischem Kali zersetzt sich Benzalmalonsäure unter Bildung von, wie es scheint, *äthoxybenzylmalons. Kalium* $C_{12}H_{12}O_5K_2$. Das entsprechende *Silber*salz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$; das *Baryum*salz besteht aus schwer löslichen Nadeln (benzalmalons. Baryum ist leicht löslich); die freie Säure wurde nicht rein erhalten; sie schmilzt bei 110 bis 120° und geht schon bei dieser Temperatur nach und nach in Benzalmalonsäure über; wahrscheinlich kommt ihr die Formel $C_6H_5CH(OC_2H_5)CH(COOH)_2$ zu. — *Aethylmalonsäureäther* und *Benzaldehyd* wirken bei Gegenwart von Salzsäure nicht aufeinander. — Zur *Darstellung* von *Malonsäureäther* läfst man 250 g Chloressigsäure, 187 g Kaliumcarbonat und 175 g Cyankalium in 500 g Wasser aufeinander reagiren, dampft schnell soweit ein, dafs die zähflüssige Salzmasse 135° zeigt, läfst unter gutem Umrühren erkalten, pulvert und behandelt die Masse mit Alkohol und Chlorwasserstoff am Rückflufskühler.

A. Baeyer und V. Drewsen (2) haben das aus *o-Nitrobenzaldehyd* und *Aldehyd* durch Barytwasser oder 2procentige Natronlauge entstehende Condensationsproduct vom Schmelzpunkt 120 bis 125° näher untersucht (3). Es ist eine *Verbindung* von *Aldehyd* mit *o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd* $C_9H_9NO_4 . C_2H_4O$, welche den Acetaldehyd sehr leicht verliert, aus welcher indessen der andere Component in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte. Aus Aether krystallisirt die Verbindung in grofsen farblosen, nach Haushofer monoklinen Prismen. Die aus ihr, am besten mit Alkohol und Silberoxyd, dargestellte *o-Nitro-β-phenylmilchsäure* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2CO_2H$ ist mit der von Einhorn dargestellten identisch (vgl. diesen Bericht, aromatische Säuren). — Beim Erhitzen der Aldehydverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht sehr leicht *o-Nitrozimmtaldehyd* $C_6H_4(NO_2)CHCHCHO$, welcher in farblosen Nadeln vom Schmelz-

(1) JB. f. 1882, 938. — (2) Ber. 1883, 2205. — (3) JB. f. 1882, 638.

punkt 127° krystallisirt, sich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform löst und bei der Oxydation o-Nitrozimmtsäure, bei der Reduction *Chinolin* liefert. Im Uebrigen besitzt er die Eigenschaften eines Aldehyds.

Nach A. Baeyer und P. Becker (1) condensiren sich *p-Nitrobenzaldehyd* und *Aceton* unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zu *p-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2COCH_3$, welches bei 58° schmilzt, in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroïn und kaltem Wasser nicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser geht es in *p-Nitrocinnamylmethylketon (p-Nitrobenzylidenaceton)* $C_6H_4(NO_2)CH=CHCOCH_3$ (Schmelzpunkt 110°) über, welches auch durch Nitriren von Benzylidenaceton gewonnen werden kann. Behandelt man das Milchsäureketon in heißer wässeriger Lösung vorsichtig mit Kalilauge, so scheidet sich ein mit dem Nitrobenzylidenaceton isomerer Körper als citronengelber krystallinischer Niederschlag ab. Dieselben nennen ihn *p-Nitro-dicinnamylmethylketon;* er schmilzt bei 254°, ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform schwer, in Wasser nicht löslich und liefert, ebenso wie das Milchsäureketon, bei der Oxydation mit Chromsäure p-Nitrobenzoësäure.

J. Petraczek (2) theilte Weiteres über Aldoxime mit (3). — Das *Benzaldoxim* C_7H_7NO geht oberhalb 220° in Benzamid, Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak über; das früher erwähnte feste isomere Benzaldoxim bestand aus einem wahrscheinlich sehr benzamidreichen Gemenge dieser drei Verbindungen. Durch Erhitzen mit Salzsäure kann man das Benzaldoxim in Benzaldehyd und Hydroxylamin zerlegen. — *Benzaldoximnatrium* $C_7H_6NaNO . H_2O$ bildet weiße glänzende Blättchen, ist in Wasser leicht löslich und läßt sich daraus gut krystallisiren. In den Lösungen der Salze schwerer Metalle ruft es charakteristische Niederschläge hervor. — *Salze. Benzaldoxim*

(1) Ber. 1883, 1968; vgl. JB. f. 1881, 621, 624; f. 1882, 763. — (2) Ber. 1883, 823. — (3) JB. f. 1882, 743.

$C_7H_7NO.HCl$ besteht aus weifsen fettglänzenden Schuppen. — *Benzaldoxim-Methyläther*, $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}CH_3$, ist ein farbloses leichtes Oel von angenehmem Fruchtgeruch, welches bei 190 bis 192° siedet. Durch Salzsäure wird dieser Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzaldehyd und *Methylhydroxylamin*, CH_3NH_2O, zerlegt. Das *salzs.* Salz des letzteren, $CH_3NH_2O.HCl$, krystallisirt in luftbeständigen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 148°. Die freie Base reducirt, im Gegensatz zu Hydroxylamin, alkalische Kupferlösung nicht. — *Benzaldoxim-Aethyläther*, $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}C_2H_5$, ist ein ätherisch riechendes Oel vom Siedepunkt 207,5 bis 209°. Mit Salzsäure zerfällt es analog dem Methyläther, wenn auch weniger glatt; das *salzs. Aethylhydroxylamin* ist sehr hygroskopisch. — Ferner wurden dargestellt: *Benzaldoxim-Propyläther* $C_{10}H_{13}NO$, Siedepunkt 225 bis 226°; *Benzaldoxim-Isobutyläther* $C_{11}H_{15}NO$, Siedepunkt 237 bis 239°; *Benzaldoxim-Allyläther* $C_{10}H_{11}NO$; ein höchst unangenehm riechendes Oel, welches sich nach und nach gelb färbt. — *Isoamylaldoxim* $C_5H_{11}NO$ besteht aus einem farblosen, bei 160 bis 162 siedenden Oele. — *Paraldehyd* und *Metaldehyd* zeigten sich gegen *Hydroxylamin* beständig. — *Benzaldehyd-Natriumdisulfit* besitzt, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_7H_7SO_4Na$.

S. Gabriel und M. Herzberg (1) haben *p-Nitrobenzaldoxim* $C_7H_6N_2O_3$ aus p-Nitrobenzaldehyd und salzs. Hydroxylamin unter Zusatz der nöthigen Menge Alkali dargestellt. Es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 128,5°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aether; Benzol und Petroläther nehmen in der Kälte nur wenig davon auf. Durch Salzsäure wird es in seine Generatoren zurückverwandelt. Dasselbe Aldoxim kann, einer brieflichen Mittheilung P. Friedländer's an die Obigen zufolge, durch Erhitzen von *Dinitrozimmtsäureäther* oder *Dinitrostyrol* (vgl. diesen Bericht, Kohlenwasserstoffe) mit concentrirter *Schwefelsäure* und Eingiefsen der Lösung in kaltes Wasser dargestellt werden. Hier-

(1) Ber. 1883, 2000.

bei entstehen primär Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. — Durch Schwefelammonium wird das Nitrobenzaldoxim zu *p-Amidobenzaldoxim* $C_6H_4(NH_2)CH{=}N{-}OH$ reducirt. Dieses krystallisirt in platten gelben Krystallen, welche in Wasser, Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich sind und bei 124° schmelzen. Während die entsprechende o- und m Verbindung (1) sich unzersetzt in Säuren lösen, geht p-Amidobenzaldoxim in saurer Lösung sehr bald in ein Gemenge von p-Amidobenzaldehyd- und p-Amidobenzaldoximsalz über, welches sich in Form rother Gallerte, oder rother, blauschillernder Nadeln ausscheidet. *p-Amidobenzaldehyd* kann aus diesem Gemenge auf folgende Weise gewonnen werden. Man löst es in heißem Wasser, setzt Natronlauge hinzu, filtrirt wenn nöthig und zieht dann mit Aether aus. Dieser hinterläßt den p-Amidobenzaldehyd in Form radialfaseriger Krystallmasse, die in Wasser löslich ist und bei 69,5 bis 71,5° schmilzt. Nach einiger Zeit wird er unlöslich und unschmelzbar. Mit Säuren bildet der Aldehyd rothe Salze, welche sehr leicht in basische Salze übergehen. *p-Acetamidobenzaldehyd* $C_6H_4(NHC_2H_3O)CHO$, weiße glänzende Nadeln, schmilzt bei 154,5 bis 155°; aus ihm wurde *p-Acetamidobenzaldoxim* $C_6H_4(NHC_2H_3O)CH{=}N{-}OH$ dargestellt, weiße Blättchen, die bei 205 bis 206° schmelzen.

S. Gabriel (2) erhielt *m-Amidobenzaldoxim* $C_6H_4(NH_2)CH{=}N{-}OH$, indem Er m-Nitrobenzaldoxim mit Eisenvitriol und Ammoniak reducirte. Es schmilzt bei 88°, ist in Säuren und in Alkalien löslich und krystallisirt aus Benzol in feinen verfilzten weißen Nadeln. Sein leicht zersetzliches, schwer lösliches *Chloroplatinat* $[C_6H_4(NH_2)CHNOH]_2PtCl_6H_2$ scheidet sich in orangegelben Tafeln ab. — *m-Amidobenzaldehyd* konnte in reinem Zustande weder aus dem Benzaldoxim durch Oxydation mit Eisenchlorid, noch aus dem m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen werden. Es

(1) JB. f. 1881, 784; f. 1882, 610; dieser Bericht, diese Seite. — (2) Ber. 1883, 1997; vgl. JB. f. 1882, 460, 746, 748, 918; diesen Bericht: m-Nitrobenzaldoxim und Nitrosomethyl-o-amidobenzol (o-Amidobenzaldoxim).

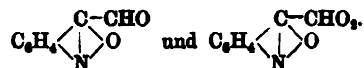
entsteht ein sehr hoch schmelzender, aus Eisessig in Nadeln krystallisirender Körper, dessen Chloroplatinat allerdings den von der Formel $[C_6H_4(NH_2)CHO]_2PtCl_6H_2$ verlangten Platingehalt besitzt und aus dem mit Hydroxylamin m-Amidobenzaldoxim sich darstellen liefs.

R. Wegscheider (1) hat *Isovanillin* $C_8H_8O_3 = C_6H_3$ (COH, OCH_3, OH) durch dreistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° von *Opiansäure* $C_{10}H_{10}O_5$ (4 Thle.) mit Wasser (30 Thle.) und Salzsäure vom spec. Gewicht 1,196 erhalten. Ein geringer Theil der Opiansäure wird nicht angegriffen, ein anderer scheint in *Protocatechualdehyd* $C_6H_3(CHO)(OH)_2$ verwandelt zu werden. Bei Anwendung verdünnterer Salzsäure bleibt der gröfste Theil der Opiansäure unverändert; stärkere Salzsäure und höhere Temperatur bewirken vermehrte Bildung des Protocatechualdehyds. Durch rauchende Salzsäure wird die Opiansäure schon bei 100° in *Methylnoropiansäure* $C_9H_8O_5 = C_6H_2$(CHO, COOH, OCH_3, OH) übergeführt. Das *Kaliumsalz* dieser Säure, $C_9H_7KO_5 . 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, gelblichen, verfilzten Nadeln; bei 120° wird es wasserfrei. Aus ihm sowohl wie aus der freien Säure entsteht beim Erhitzen etwas Isovanillin. Dieses letztere krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden, nach v. Lang monosymmetrischen Säulen [a : b : c = 0,637 : 1 : 0,9228; ac = 96°9′; beobachtet : 010, 001, 012, 110, 111; Spaltungsfläche 101]. Es schmilzt bei 116 bis 117°, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; von Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen. In Sodalösung ist Isovanillin nicht löslicher als in Wasser; in Ammoniak und Kalilauge löst es sich leicht und mit gelber Farbe. Seine gelbe oder gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen blutroth. Ueberdiefs ist Isovanillin nur schwer ganz farblos zu erhalten, besonders das mit Opiansäure verunreinigte sieht gelb aus. In der Wärme verbreitet Isovanillin einen an Vanille

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 956; Monatsh. Chem. 3, 789; vgl. JB. f. 1881, 990; f. 1882, 927.

und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch. Es sublimirt zum Theil unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und verbindet sich mit Natriumdisulfit.

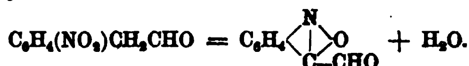
A. Schillinger und S. Wleügel (1) gewannen durch Destillation von *o-Nitrophenyloxyacrylsäure* (2) $C_6H_4(NO_2)C_2H(OH)CO_2H$ mit Wasserdampf oder besser Erhitzen derselben mit dem gleichen Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kreide und nunmehrige Destillation im Dampfstrom ein Gemenge von *Anthranil* (3) C_7H_5NO und *Anthroxansäurealdehyd* $C_8H_5NO_2$. Der letztere ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroïn, aus welchem er in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72,5° sich abscheidet. Er sublimirt unzersetzt, riecht schwach aromatisch und stechend, giebt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak eine rothviolette Lösung, verbindet sich mit Disulfit und röthet fuchsinschweflige Säure. Wird die wässerige Lösung eben erwähnten Gemenges mit Eisenvitriol erhitzt, so bilden sich rothe, in Chloroform lösliche, über 215° schmelzende Nadeln eines basischen Körpers; Anthranil oder Anthroxanaldehyd allein zeigt diese Reaction nicht. Durch Silberoxyd oder Kaliumpermanganat kann Anthroxanaldehyd zu *Anthroxansäure* $C_8H_5NO_3$ oxydirt werden; feine weiſse Nadeln, die bei 190 bis 191° unter Zersetzung schmelzen; diese starke Säure löst sich in heiſsem Wasser und in Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer. Durch Eisenvitriol wird sie in ammoniakalischer Lösung zu *Isatinsäure* reducirt : $C_8H_5NO_3 + H_2 = C_8H_7NO_3$. — Schillinger und Wleügel geben für Anthroxanaldehyd Anthroxansäure die folgenden Constitutionsformeln :



Wahrscheinlich bildet sich aus der Nitrophenyloxyacrylsäure

(1) Ber. 1883, 2222. — (2) JB. f. 1880, 585. — (3) JB. f. 1882, 749; vgl. diesen Bericht, Friedländer und Wleügel.

zuerst Nitrophenylessigsäurealdehyd und dieser zerfällt in den neuen Aldehyd und Wasser:



Das Anthranil $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}$ ist wahrscheinlich durch Umlagerung aus Anthroxan $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$ entstanden. — Durch Wasser bei 200° und durch Destillation mit Kalk wird Anthroxansäure völlig zersetzt.

Ketone (Lactone).

A. C. Ponder's (1) Arbeit über *Condensation* von *Ketonen* und *Aldehyden* wurde bereits besprochen (2).

Nach C. Schramm (3) zerfällt *Isonitrosomethylaceton* $CH_3COC(HNO)CH_3$ beim Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Bildung von Essigsäure, salzs. Hydroxylamin und *Aethylmethylacetoximsäure* $CH_3C(HNO)C(HNO)CH_3$; die letztere kann auch durch Einwirkung von salzs. Hydroxylamin auf *Nitrosoketon* dargestellt werden; sie schmilzt bei raschem Erhitzen, sublimirt bei 215° und wird der salzs. Lösung durch Aether entzogen. — *Methylpropylacetoximsäure* $CH_3C(NOH)C(NOH)C_2H_5$ (Schmelzpunkt 170°) wurde aus *Isonitrosoäthylaceton* $CH_3COC(NOH)C_2H_5$ und salzs. Hydroxylamin; *Methylbenzylacetoximsäure* $CH_3C(NOH)C(NOH)C_7H_7$ (Schmelzpunkt 180 bis 181°) aus *Isonitrosobenzylaceton* und salzs. Hydroxylamin gewonnen (4). — Diese höher molekularen Acetoximsäuren lösen sich nur in ganz concentrirter Kalilauge, sehr schwierig in Ammoniak und geben,

(1) Chem. News 48, 217. — (2) JB. f. 1881, 624. — (3) Ber. 1883, 177, 180; vgl. JB. f. 1882, 757, 759. — (4) JB. f. 1882, 452. Die Nomenclatur ist nicht consequent durchgeführt.

ebenso wie die Isonitrosoketone, keine Silbersalze. Die Isonitrosoketone verbinden sich dagegen mit Alkalien zu Salzen, deren Lösungen intensiv gelb gefärbt sind. Die Lösung der Acetoximsäure in Alkalien ist farblos. Es existiren also die *Salze* $CH_3COC(NOH)Ag$ (Isonitroacetonsilber) und $CH_3C(NOH)C(NOH)Ag$ (dimethylacetoxims. Silber); die methylirten Verbindungen $CH_3COC(NOH)CH_3$ und $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$ vermögen Silbersalze nicht mehr zu bilden. Vgl. folgendes Referat.

M. Ceresole (1) stellte einige *Aether* der *Isonitrosoacetone* dar (2). — *Isonitrosoacetonmethyläther*, $CH_3COCH{=}N{-}O{-}CH_3$, durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf *Isonitrosoacetonnatrium* erhalten, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, bei —15° nicht erstarrt und bei 115 bis 116° unter minimaler Zersetzung siedet; ihr spec. Gewicht ist dem des Wassers fast gleich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich farblos, in anderen Säuren und in Alkalien ist sie unlöslich, von Wasser wird sie in nur geringem Grade aufgenommen. Die Lösung giebt in der Hitze mit Eisenchlorid eine intensive braunrothe Färbung. Mit Silbernitrat und Ammoniak giebt der Aether keinen Niederschlag, durch Jodwasserstoffsäure wird er lebhaft angegriffen. — *Isonitrosoacetonäthyläther* $CH_3COCH{=}NOC_2H_5$ siedet bei 130° und ist in Wasser leichter löslich wie die vorige Verbindung. — *Isonitrosomethylacetonmethyläther* $CH_3COC(CH_3)NOCH_3$ siedet bei 125°. — *Isonitrosobenzylacetonbenzyläther* $CH_3COC(C_7H_7)NOC_7H_7$ ist ein hellgelbes dickes Oel, welches bei — 15° zähflüssig wird und nur unter völliger Zersetzung siedet. — *Isonitrosoacetonbenzyläther* $CH_3COCHNOC_7H_7$ siedet bei 244°. — Nach Ceresole geben auch die *homologen Isonitrosoacetone Silbersalze*, wenn man zu der Lösung derselben in der nicht ganz äquivalenten Menge Kalilauge Silbernitrat hinzufügt. Diese Silbersalze sind jedoch äufserst unbeständig (3).

(1) Ber. 1883, 833. — (2) JB. f. 1882, 451. — (3) Vgl. vorstehendes Referat.

Nach B. Westenberger (1) erhält man *Isonitrosoïsopropylketon* aus *Isopropylacetessigäther* auf die Weise, dafs man denselben in verdünnter Kalilauge durch anhaltendes Schütteln löst, sodann die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt, stark ansäuert und mit Aether auszieht. In letzterem ist das Rohproduct gelöst, welches zunächst ein braunes, über Schwefelsäure im Vacuum nach einiger Zeit erstarrendes Oel vorstellt. Man krystallisirt später aus Alkohol mehrfach um und erhält dann weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 75°. Sie besitzen die Formel CH_3–CO–C(=NOH)–$CH(CH_3)_2$ und lösen sich leicht in Alkalien, Alkohol sowie Aether, ziemlich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

A. Pinner (2) hat nachgewiesen, dafs das *Mesityloxyd* $C_6H_{10}O$, welches aus Aceton mit Kalk gewonnen ist, sich mit Natriumdisulfit zu derselben Verbindung vereinigt, wie das aus Aceton mit Salzsäure erhaltene Mesityloxyd (3). Ferner hat Er die bei der Destillation von *Rohrzucker* mit *Kalk* (4) entstehenden Producte untersucht und unter anderem gefunden, dafs dabei das Kalksalz einer Säure $C_6H_8K_2O_5$ entsteht. Doch sind die analytischen Resultate und auch die übrigen Angaben noch so wenig genau, dafs in Aussicht gestellte spätere Mittheilungen abgewartet werden müssen *(K.)*.

Ch. Cloëz (5) beschrieb zwei Methoden zur Darstellung von *Pentachloraceton* $CCl_3COCHCl_2$. Entweder liefs Er einen Chlorstrom auf eine fein vertheilte Lösung von Citronensäure in 1,5 Thln. Wasser einwirken; oder Er brachte gut getrocknetes Aceton des Handels mit trocknem Chlor im Sonnenlichte zusammen. Auf letztere Weise läfst sich das Pentachloraceton bequem im Grofsen herstellen. Mit Ammoniak resp. Anilin zerfällt es sehr glatt zu Chloroform und Dichloracetamid resp. Dichloracetanilid. — Ein mit dem gewöhnlichen Pentachloraceton *Isomeres* bildet sich nach Cloëz, wenn *Chlor* im Sonnenlicht

(1) Ber. 1883, 2991; JB. f. 1882, 759. — (2) Ber. 1883, 1727. — (3) JB. f. 1882, 756. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 788. — (5) Bull. soc. chim. [2] 39, 636.

auf *symmetrisches Dichloraceton* $CH_2ClCOCH_2Cl$ einwirkt. Hierbei entsteht eine rauchende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,617 bei 8°, welche sich mit Ammoniak zu Trichloracetamid CCl_3CONH_2 umsetzt, ohne dafs eine Spur von Chloroform entsteht.

Nach C. Willgerodt (1) kommt dem bei 80 bis 81° schmelzenden *Acetonchloroform* (2) die Formel $[(CH_3)_2CO . CHCl_3]_2 . H_2O$ zu. Beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung wasserfrei ab; sie schmilzt dann bei 96°. Auch durch mehrfaches Sublimiren kann sie wasserfrei erhalten werden.

W. Spring (3) untersuchte das *Duplothiaceton;* Er fand, dafs es bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Aceton neben einer Reihe anderer schwefelhaltiger Substanzen entsteht, von denen einige kaum untersucht sind. Methylmercaptan, Isopropylmercaptan, *Oxythiaceton* $C_3H_6S . C_3H_6O$, *Mesitylsulfid* $C_6H_{10}S$, und wahrscheinlich *Thiophoron* $C_9H_{14}S$ treten neben Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction auf. Das Rohproduct wurde zuerst mit Wasserdampf behandelt; der bei 185 bis 210° siedende Theil des Uebergegangenen wurde als Duplothiaceton $(C_3H_6S)_2$ (Siedepunkt 180 bis 185°) weiter verarbeitet. Durch Natriumamalgam entsteht daraus *Isopropylmercaptan* neben einer Verbindung von Duplothiaceton und Mesitylsulfid, die von Wasserstoff nicht angegriffen wird. Salpetersäure bewirkte unter heftiger Reaction die Bildung von Stickstoff, Stickoxyden, Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure, Isopropylsulfonsäure, Methylsulfonsäure; ferner entstand eine *Nitrososulfosäure* $C_9H_{10}SO_3H(NO)_2$ und eine Nitrosulfonsäure. Durch Chlor, bei Gegenwart von Wasser, wurden aus dem Duplothiaceton *Isopropylsulfosäure* und deren Chlorid, ferner zwei Verbindungen C_6H_6SClO und $C_6H_6SCl_2O$ erzeugt.

A. Emmerling und G. Loges (4) weisen jetzt nach, dafs bei der Einwirkung von *Kalihydrat* auf *Traubenzucker* (5)

(1) Ber. 1883, 1585. — (2) JB. f. 1881, 376. — (3) Bull. soc. chim. 40, 66; Belg. Acad. Bull. [3] 5, 236; vgl. JB. f. 1869, 514; f. 1875, 268. — (4) Ber. 1883, 837. — (5) JB. f. 1880, 1017.

in der That *Acetol* (1), CH_3COCH_2OH, entsteht und daſs sich dieses höchst wahrscheinlich auch durch Erhitzen von *Rohrzucker* (5 Thle.) mit Kalihydrat (1 Thl.) gewinnen läſst; allerdings lieſsen sich bis jetzt im günstigsten Falle nur 60 procentige Lösungen von Acetol darstellen.

J. Schramm (2) behandelte *Methyläthylketon* $CH_3COC_2H_5$ (Siedepunkt 78° bei 739,4 mm; spec. Gewicht 0,8045 bei 19,8°) in Benzollösung mit Natrium und erhielt dadurch eine bei 163 bis 165° (729 mm) siedende Verbindung $C_8H_{14}O$ vom spec. Gewicht 0,8547 bei 15,4°; sie ist in Wasser unlöslich, mit Brom verbindet sie sich zu einem schwarzen Oele. Ferner entstanden *Methyläthylpinakon* $C_8H_{18}O_2$ — weiſse Nadeln, die bei 28 bis 29° schmelzen und bei 201 bis 203° sieden — sowie eine wahrscheinlich mit Acetonphoron homologe, wie Campher riechende Verbindung $C_{12}H_{20}O$; dieselbe siedet bei 248 bis 253°.

Derselbe (3) fand, daſs sich *Propion* $C_2H_5COC_2H_5$ — obschon langsam — mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O . SO_3NaH$ vereinigt und daſs sich aus ihm durch Soda und Natrium neben Diäthylcarbinol $C_2H_5CH(OH)C_2H_5$ auch *Propiopinakon* $C_{10}H_{22}O$ erhalten läſst. Letzteres schmilzt bei 27 bis 28° und siedet bei 200 bis 220°.

J. Wislicenus (4) erhielt beim Verseifen von *Aethylmethylacetessigäther* $CH_3COC(C_2H_5, CH_3)COOC_2H_5$, (Siedepunkt 200 bis 201°; aus Aethylacetessigäther, Natriumäthylat und Jodmethyl, oder, weniger gut, aus Methylacetessigäther auf analoge Weise) mit 10 procentiger Kalilauge *Methyl-β-Butylaceton*, $CH_3COCH(C_2H_5)CH_3$. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, die bei 118° siedet und bei 14,5° das spec. Gewicht 0,8181 (gegen Wasser von 4°) besitzt. In ätherischer Lösung mit Wasser und Natrium behandelt geht dieses Keton in *Methyl-β-Butylcarbinol* $CH_3CH(OH)CH(CH_3)C_2H_5$ — eine farblose dickliche, schimmelig-pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 125 bis 140° —

(1) JB. f. 1880, 714. — (2) Ber. 1883, 1581. — (3) Ber. 1883, 1583. — (4) Ann. Chem. 219, 307.

und in *Methyl-β-Butylpinakon* $C_{12}H_{26}O_2$ = C_2H_5–CH(CH_3)–C (CH_3, OH)–C(CH_3, OH)–CH(CH_3)–C_2H_5 über. Letzteres ist farblos, höchst zähe, mit Wasser nicht mischbar und fast geruchlos; es siedet bei 248 bis 250°. Bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihm ein bei 217 bis 223° siedendes Gemisch verschiedener *Methyl-β-Butylpinakoline* $C_{12}H_{24}O$. — Aus dem Methyl-β-Butylcarbinol läſst sich mit Jodwasserstoff das nicht unzersetzt destillirbare *Methyl-β-Butylcarbinjodür* darstellen. Bei Einwirkung von Zink auf eine essigs. Lösung dieses Jodürs, welche zugleich Wasser und Alkohol enthält, entstehen *Methyl-Diäthylmethan* C_6H_{14}, ein angenehm petroleumartig riechendes Liquidum, welches bei 20° das spec. Gewicht 0,6765 besitzt (gegen Wasser von 4°) und bei 64° siedet; ferner Hexylen, *Methyl-Diäthylcarbinol* $C_6H_{14}O$ (1) (Siedepunkt 122 bis 122,5; Thermometer im Dampf) und ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} vom Siedepunkt 195 bis 197° (corr.). Das zwischen 60 und 70° siedende Hexylen liefert ein Jodür, aus welchem durch Verseifung Methyl-Diäthylcarbinol entstand.

Die Arbeit S. Young's (2) über *α-Aethylvalerolacton* wurde bereits besprochen (3).

V. Meyer und E. Nägeli (4) fanden, daſs das von Butlerow dargestellte *Oxoctenol* (5) $(CH_3)_3C–C_2O_2H(CH_3)_2$ weder von freiem noch von salzs. Hydroxylamin angegriffen wird und Sie glauben deshalb, daſs ihm die folgende Constitutionsformel zukomme : $(CH_3)_3C–\overline{C(OH)–O–C}(CH_3)_2$. — *Benzoylcarbinol* $C_6H_5COCH_2OH$ (6) liefert mit *Hydroxylamin Isonitrosophenyläthylalkohol* $C_6H_5C(NOH)CH_2OH$, der aus Benzol in glänzenden, gegen 70° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Ligroïn ist er unlöslich, in Alkohol, Aether und Wasser löst er sich leicht; auf letzterem rotirt er. In warmen Säuren löst er sich unter Abspaltung von Hydroxylamin.

(1) JB. f. 1878, 378; vgl. die im JB. f. 1879, 361 citirte Abhandlung von Jawein. — (2) Chem. Soc. J. 43, 172. — (3) JB. f. 1882, 883, 891. — (4) Ber. 1883, 1622. — (5) JB. f. 1882, 401. — (6) JB. f. 1877, 1628.

W. Städel (1) veröffentlichte Arbeiten über *Benzophenonderivate* ausführlicher, die zum Theil schon früher besprochen worden sind (2). Die Schmelzpunkte der wichtigsten der beschriebenen Diphenylmethan- und Benzophenonabkömmlinge hat Er in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Die Verbindungen der α-Reihe sind aus *α-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzpunkt 183°), diejenigen der β- und γ-Reihe aus Benzophenon erhalten worden :

	α	β	γ
Dinitrobenzophenon	189 bis 190°	148 bis 149°	189 bis 180°
Diamidobenzophenon	172°	165°	131°
Acetylverbindung desselben	—	226,5°	165,5°
Dioxybenzophenon	210°	161 bis 162°	—
Acetylverbindung desselben	152°	89 bis 90°	—
Benzoylverbindung „	181 bis 182°	101 bis 102°	—
Diamidobenzhydrol	—	128 bis 129°	—
Acetylverbindung „	—	220°	—

Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Derselbe (3) nahm das Verfahren von Hunnius (4) zur Darstellung von *Bromacetophenon* $C_6H_5COCH_2Br$ gegen Möhlau in Schutz (5) und theilte mit, daſs die *Bromide* von *Phenylaceton* $C_6H_5CH_2COCH_3$, *Desoxybenzoïn* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, *Dibenzylketon* $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ und *Isopropylphenylketon* $C_6H_5COCH(CH_3)_2$ mit Ammoniak reagiren und gut krystallisirende Producte liefern. Ferner schlug Er vor, die Gruppe $C_6H_5COCH_2$ als *Phenacyl*, die Verbindung $C_6H_5COCH_2Br$ als *Phenacylbromid*, $C_6H_4(CH_3)COCH_2Br$ als *Tolacylbromid*, $C_6H_5CH_2COCH_2Br$ als *Benzacylbromid*, $CH_3COCHBrC_6H_5$ als *Phenmethacylbromid* u. s. w. zu bezeichnen. Für die noch unbekannte Verbindung (–CH_2–CH=)≡N wird der Name *Amphinitril* empfohlen; ferner für C_6H_5–(–C–CH_2–)≡N *α-Phenylamphinitril (Isoindol)* und für C_6H_5–(–CH–CH=)≡N *β-Phenylamphinitril*. — *Phenacyläthylanilid* nannte A. Weller (6) eine aus *Bromacetophenon* und *Diäthyl-*

(1) Ann. Chem. **218**, 339. — (2) JB. f. 1878, 630; f. 1879, 719. — (3) Ber. 1883, 22. — (4) JB. f. 1877, 628. — (5) JB. f. 1882, 763. — (6) Ber. 1883, 26.

anilin dargestellte Base; eine Formel gab Er für dieselbe nicht (1). Sie krystallisirt aus Alkohol in grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 94 bis 95° und zeichnet sich dadurch aus, dafs sie mit Salpetersäure einen rothen Niederschlag resp. eine rothe Lösung giebt. Die entsprechende Methylverbindung verhält sich überdiefs ganz ähnlich.

H. Gevekoht (2) veröffentlichte Seine Arbeit über die isomeren *Nitroacetophenone* ausführlicher (3). Dem bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. — Neben o-Nitroacetophenon entsteht auch *o-Nitrobenzoylaceton* $NO_2C_6H_4COCH_2COCH_3$. Dasselbe wird auf gleiche Weise abgeschieden, wie das Benzoylaceton (S. 984). Es krystallisirt aus Ligroïn in gelben, bei 55° schmelzenden Krystallen, löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast nicht, wird leicht reducirt und vereinigt sich mit *Hydrazin* unter Austritt von Wasser zu $C_{22}H_{21}N_5O_2$, weifse Nadeln, die bei 122° schmelzen. — *Monobrom-o-nitroacetophenon* $C_6H_4(NO_2)COCH_2Br$ schmilzt bei 55 bis 56°; es krystallisirt aus Ligroïn in feinen Nadeln; *Dibrom-o-nitroacetophenon* $C_6H_4(NO_2)COCHBr_2$ in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 85 bis 86°. — *Dichlor-o-nitroacetophenon* $C_6H_4(NO_2)COCHCl_2$ besteht aus farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 73°. — Mit Phosphorpentachlorid setzt sich das Nitroacetophenon zu *o-Nitromonochlorstyrol* $C_6H_4(NO_2)CCl{=}CH_2$ um: $NO_2C_6H_4COCH_3 + PCl_5 = NO_2C_6H_4CCl{=}CH_2 + POCl_3 + 2HCl$; letzteres ist ein eigenthümlich riechendes gelbes Oel. — Beim Kochen der oben erwähnten Bromide mit alkoholischem Schwefelammonium bilden sich *Indol* und *Indigo*. Ebenso verhält sich die Dichlorverbindung.

Nach E. Fischer und H. Kuzel (4) entsteht beim Zersetzen des *Benzoylacetessigäthers* durch Säuren oder durch Wasser (5) neben Kohlensäure, Alkohol, Acetophenon und Benzoësäure auch eine geringe Menge von *Benzoylaceton* $C_6H_5CO{-}CH_2COCH_3$; es

(1) Ueber die entsprechende Methylverbindung vgl. JB. f. 1881, 584. — (2) Ann. Chem. 221, 323. — (3) JB. f. 1872, 766. — (4) Ber. 1883, 2239. — (5) JB. f. 1877, 689.

löst sich in Natronlauge und wird aus ihr durch Kohlensäure als bald erstarrendes Oel wieder abgeschieden; dadurch läßt es sich leicht von den anderen angeführten Substanzen trennen. Zur Reinigung kann es mit Wasserdampf destillirt werden. Benzoylaceton schmilzt bei 58° und destillirt unzersetzt, besitzt einen angenehmen, sehr haftenden Geruch und zeigt basische Eigenschaften. Das *Natronsalz* (gelbliche Blättchen) ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich; das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_2Ag$ besteht aus einem weißen krystallinischen Niederschlag. Mit Eisenchlorid färbt sich das Aceton intensiv bordeauxroth; durch kochende alkalische Laugen wird es unter Bildung von Acetophenon vollständig zersetzt. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu einer öligen Substanz.

Nach F. Grünling (1) krystallisirt *Phenylbutyrolacton* $C_{10}H_{10}O_2$ (Schmelzp. 37°) (2) rhombisch; a : b : c = 0,6106 : 1 : 0,426; beobachtet: (111) P, (120) $\infty\breve{P}2$, (010) $\infty\breve{P}\infty$, (100) $\infty\bar{P}\infty$, (201) $2\bar{P}\infty$, (001) 0P, (012) $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$; (111) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 38°31′; (111) : ($\bar{1}$11) = 65°24′; Spaltbarkeit unvollkommen nach 0P; optische Axenebene $\infty\breve{P}\infty$.

Nach K. Haushofer (3) krystallisirt *Dibenzoylmethan* $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$ rhombisch; a : b : c = ? : 1 : 1,38; beobachtet: 0P (001), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\breve{P}\infty$ (011); (011 : 01$\bar{1}$) = 71°42′; optische Axe für Roth (100), für Grün (010).

Nach W. H. Perkin (4) entsteht *Diphenylenketonoxyd* $C_6H_4=[-CO-,-O-]=C_6H_4$ sehr leicht durch Destillation von *Salicylsäure* mit *Essigsäureanhydrid;* nachdem der Ueberschuß des letzteren und die entstandene Essigsäure übergegangen sind, hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, wahrscheinlich Salicylid, der bei weiterem Erhitzen in Kohlensäure und Diphenylenketon zerfällt: $C_6H_4=[-O-CO-,-CO-O-]=C_6H_4 = C_6H_4=[-CO-,-O-]=C_6H_4 + CO_2$. — Einige *Derivate* des *Diphenylenketons* hat A. G. Perkin (5) beschrieben. *Dinitrodiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6$

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 584. — (2) JB. f. 1882, 958, 968. — (3) Zeitschr. Kryst. 9, 391. — (4) Chem. Soc. J. 43, 35; Ber. 1883, 339; vgl. JB. f. 1877, 652; f. 1881, 775; f. 1882, 768. — (5) Chem. Soc. J. 43, 187.

$(NO_2)_2O_2$ entsteht bei Einwirkung rauchender Salpetersäure oder eines Gemisches concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,45) und concentrirter Schwefelsäure auf Diphenylenketonoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, wie es scheint, neben einem löslicheren Mononitroderivat. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, sublimirbaren Nadeln, schmilzt bei 262° und wird durch Zinn und alkoholische Salzsäure zu *Diamidodiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$ reducirt. Dieses krystallisirt aus Naphta in orangegelben, aus verdünntem Alkohol in rubinrothen Nadeln; verbindet sich mit einem und mit zwei Mol. Salzsäure und giebt dem entsprechend auch zwei *Chloroplatinate*: $[C_{13}H_6(NH_2)_2O_2, 2HCl]PtCl_4$ — feine, schwach gelbe Nadeln — und $2[C_{13}H_6(NH_2)_2O_2 . HCl]PtCl_4$ — rothbraune Nadeln. — *Diphenylenketonoxydisulfosäure* $C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$ bildet sich beim Erhitzen des Ketonoxyds mit Nordhäuser Schwefelsäure. Sie ist sehr leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nädelchen und liefert ein in Wasser relativ schwer lösliches *Baryumsalz* $C_{13}H_6O_2Ba(SO_3)_2 . H_2O$, welches bei 160 bis 170° wasserfrei wird. — *Dibromdiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6Br_2O_2$, durch Erhitzen des Ketonoxyds mit Brom auf 180° gewonnen, besteht aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 212,5 bis 213,5; in einer Bromatmosphäre verwandelt es sich in leicht zersetzliches Additionsproduct. — Bei obiger *Darstellung* des *Diphenylenketonoxyds*, besonders bei raschem Destilliren, entsteht noch eine Verbindung $C_{14}H_8O_3$, die beim Umkrystallisiren des Ketonoxyds aus Alkohol in den Mutterlaugen bleibt. Sie krystallisirt in langen Nadeln, die bei 192° schmelzen; beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht aus ihr eine Säure $C_{14}H_8O_4$, die bei 278° schmilzt, in glänzenden Nadeln sublimirt und ein *Silbersalz* $C_{14}H_7AgO_4$ liefert. Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist noch nichts bekannt.

R. Richter (1) veröffentlichte Seine Arbeiten über die aus *Salicylsäure* entstehenden *Ketone* ausführlicher (2). — Für das

(1) J. pr. Chem. [2] **28**, 273; vgl. die vorhergehende Abhandlung. — (2) JB. f. 1881, 775.

Diphenylenketonoxyd C_6H_4=[–CO–, –O–]=C_6H_4 (1) giebt Er jetzt den Schmelzpunkt 173 bis 175° an. — Zur Darstellung des Ketonoxyds empfiehlt Er ein Gemisch von je 20 g salicylsaures Natron und Phosphorsäurephenyläther zu destilliren. Das Destillat besteht aus Phenol, Ketonoxyd, Phenylbenzoësäure (2), Diphenyloxyd (3) und zwei anderen noch nicht untersuchten Körpern; es wird mit verdünnter Natronlauge und Wasserdampf behandelt und dann das Nichtflüchtige und Unlösliche mit Alkohol ausgezogen, wobei Diphenylenketonoxyd in Lösung geht, während ein rother Körper zurückbleibt. Ferner giebt Derselbe die folgenden Bildungsweisen des Diphenylenketonoxyds an : 1) Destillation von phosphors. Phenyläther mit neutralem m- und p-oxybenzoës. Natrium; 2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureätherkalium; 3) Destillation von neutralem und basischem salicyls. Natrium mit Phosphorsäureanhydrid; 4) Destillation von reiner Salicylsäure; 5) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf o-phenylbenzoës. Natrium. Durch Zinkstaub und durch Jodwasserstoff wird Diphenylenketonoxyd zu *Methylendiphenyloxyd* CH_2=(–C_6H_4–)$_2$O reducirt. Wenn letzteres mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und die so entstehende Masse mit kaltem Wasser behandelt wird, so bildet sich eine *Methylendiphenylenoxyd-Phosphorsäure* ($C_{13}H_9O$)PO_3, welche in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 260° krystallisirt. Ihr *Ammoniumsalz* $C_{13}H_9OPO(ONH_4)_2$ krystallisirt in breiten Nadeln; das Silbersalz besteht aus einem voluminösen weifsen Niederschlage. Verdünnte Salpetersäure zerlegt diese Aetherphosphorsäure sehr leicht in Phosphorsäure und Diphenylenketonoxyd; viel schwerer wirken rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure auf sie ein.—Durch schmelzendes Kalihydrat wird Diphenylenketonoxyd schliefslich vollständig in Phenol und Salicylsäure gespalten; unterbricht man das Schmelzen, wenn bei 200° die Masse sich in einen bräunlichen Brei verwandelt hat, löst man darauf in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so scheidet sich *Dioxydi-*

(1) Richter nennt diese Verbindung *Carbonyldiphenyloxyd*. — (2) JB. f. 1878, 814. — (3) JB. f. 1881, 518.

phenylketon (Carbonyldioxydiphenyl, besser : *Dioxybenzophenon)* $C_6H_4(OH)COC_6H_4(OH)$ ab. Aus Ligroïn krystallisirt es in hellgelben glänzenden Blättchen und Prismen, die bei 59 bis 60° schmelzen (1). Bei längerem Behandeln mit Alkohol und Salzsäure wurde diese Substanz nicht ätherificirt; ihr *Kalium*salz $C_{13}H_9O_3K$ krystallisirt in hellgelben rhombischen Blättchen; das *Baryum*salz $(C_{13}H_9O_3)_2Ba$ ist gelb, körnig-krystallinisch, das *Ammonium*salz $C_{13}H_9O_3NH_4$ besteht aus hellgelben Blättchen. Beständiger als diese leicht zersetzlichen Salze ist der *Dimethyläther* $C_{13}H_8O_3(CH_3)_2$; glänzende gelbe klare Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Der *Methyläther* $C_{13}H_9O_3CH_3$, gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 69°, läfst sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge von voriger Verbindung trennen. — *Acetyl-dioxybenzophenon* $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ schmilzt bei 83°; *Benzoyl-dioxybenzophenon* $C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$ bei 104°; beide krystallisiren gut. — Durch Oxydation läfst sich das Dioxybenzophenon sehr leicht in Diphenylenketonoxyd zurückverwandeln; durch rauchende Salzsäure in Phenol, Kohlensäure und geringe Mengen von Salicylsäure spalten; rauchende Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor erzeugen aus ihm bei 150 bis 160° Methylendiphenyloxyd und die oben beschriebene Phosphorsäure. Die Producte, welche bei Einwirkung von Natriumamalgam entstehen, wurden nicht näher untersucht. — Durch Natriumamalgam wird Diphenylenketonoxyd zu Diphenylenoxyd und einer bei 200° schmelzenden Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$ reducirt, aus welcher durch Oxydation das Ketonoxyd regenerirt, durch Essigsäureanhydrid bei 170° das Keton neben Methylendiphenyloxyd gebildet wird. — Durch Chromsäure und durch Kaliumpermanganat wird Diphenylenketonoxyd vollständig zerstört. — Die Angaben Richter's über *Brom-, Nitro-* und *Sulfoderivate* des *Diphenylenketonoxyds* stimmen im Wesentlichen mit denen Perkin's (vergl. S. 984) überein; Richter beschreibt auch noch ein löslicheres (*α*-)*Dinitrodiphenylenketonoxyd* $C_6H_3(NO_2)=[-CO-, -O-]=C_6H_3NO_2$, welches in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 150° krystallisirt. — *Oxydipheny-*

(1) Vgl. JB. f. 1881, 519.

lenketon $C_6H_3(OH)=[-CO-]=C_6H_4$ krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelpunkt 91° (1). Es entsteht bei Destillation von neutralem salicylsaurem Natron oder, noch besser, von Salicylsäure-Aethyl- oder Methyläther mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (2). Durch Umkrystallisiren der festen Destillationsproducte aus Alkohol oder Aether läſst es sich leicht rein erhalten. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen aus ihm Benzophenon und Diphenyloxyd $C_{12}H_8O$ (Schmelzp. 82°); durch Zinkstaub wird es zu Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und einer bei 31° schmelzenden Säure reducirt; gegen andere Reductionsmittel zeigte es sich sehr beständig; ebenso gegen schmelzendes Kali, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid; Chromsäure und Chamäleon bewirken vollständige Oxydation; rauchende Salpetersäure erzeugt die Verbindungen: *Mononitrooxydiphenylenketon* $C_{13}H_7(NO_2)O_2$ (weiſse bei 224° schmelzende, auch in Natronlauge lösliche Nadeln), *Dinitrooxydiphenylenketon* $C_{13}H_6(NO_2)O_2$ (Schmelzpunkt 235°) und $C_{13}H_6N_2O_5$ (sehr schwer löslich; Schmelzpunkt 258°). — Monobromoxydiphenylenketon $C_{13}H_7BrO_2$ schmilzt bei 193°. — Die Disulfoverbindung des Oxyketons ist nicht näher untersucht; auch die aus neutralem *salicyls. Kalium, neutralem m- und p-oxybenzoësaurem Natrium* und *Phosphoroxychlorid* entstehenden eigenthümlichen, zum Theil chlorhaltigen Producte sind nicht näher charakterisirt.

Nach M. Wittenberg und V. Meyer (3) wird *Benzil* $(C_6H_5)_2C_2O_2$ (Siedep. 346 bis 348° corr.) durch erhitztes Bleioxyd zu *Benzophenon* verwandelt; *Phenanthrenchinon* $C_{12}H_8C_2O_2$ liefert unter gleichen Umständen *Diphenylenketon* $C_{12}H_8CO$; aus *Benzoïn* $(C_6H_5)_2C_2H_2O_2$ entstehen Benzil und Benzophenon. — Durch *Hydroxylamin* (salzs. Salz mit der äquivalenten Menge Soda) wird in alkoholischer Lösung befindliches *Benzil* in die Verbindung $C_6H_5C(NOH)C_6H_5CO = C_{14}H_{11}O_2N$ übergeführt; sie schmilzt bei 130 bis 131°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich und läſst sich durch Erhitzen mit Holzgeist, salzs. Hydroxylamin und etwas Salzsäure in *α-Diphenyl-*

(1) JB. f. 1881, 775. — (2) Wegen der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. — (3) Ber. 1883, 500.

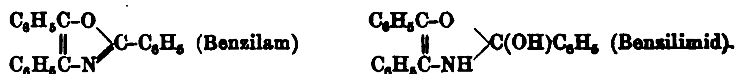
glyoxim $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$ verwandeln. Diese von H. Goldschmidt und V. Meyer (1) dargestellte Verbindung krystallisirt in glänzend weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 237°; sie ist in Natronlauge und auch in Ammoniak löslich; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag. — Aus *Benzoïn* und *Hydroxylamin* erhielten Wittenberg und Meyer die Verbindung $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5CH(OH)C(NOH)C_6H_5$, mikroskopische, bei 151 bis 152° schmelzende Prismen. — Aus *Glyoxal* $C_2H_2O_2$ und *Hydroxylamin* wurde das in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirende, leicht lösliche *Glyoxim* $C_2H_4N_2O_2$ = CH(NOH)-CH(NOH) gewonnen; es schmilzt bei 178, sublimirt leicht und liefert die Silberverbindung $C_2N_2O_2AgH_3$, ein weifses, beim Erhitzen verpuffendes Pulver.

H. Goldschmidt (2) hat *Benzil* mit salzs. *Hydroxylamin*, Weingeist und einer kleinen Menge Salzsäure einige Stunden auf 170° erhitzt und auf Zusatz von Wasser zu der so erhaltenen Lösung ein *β-Diphenylglyoxim* $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$ gewonnen, welches aus heifsem Weingeist in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° krystallisirt. Es ist in Alkohol viel schwieriger löslich, wie das isomere, oben beschriebene α-Diphenylglyoxim, aus dem es sich überdies durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° darstellen läfst. In Aether und heifsem Wasser löst sich die β-Verbindung nur sehr schwierig. — Aus *Phenanthrenchinon* und salzs. *Hydroxylamin* entstand sehr leicht das *Monoïsonitrosophenanthrenchinon* $C_{12}H_8$=[-C(NOH)-CO-], feine gelbe, bei 158° schmelzende Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother, in Natronlauge mit grüner Farbe lösen. Erhitzt man diese Verbindung mit salzs. Hydroxylamin, Alkohol und etwas Salzsäure auf 180°, so bildet sich eine andere, $C_{14}H_8N_2O$ = $C_{14}H_{10}N_2O_2$ — H_2O, lange blafsgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 181°, die sich in Natronlauge nicht lösen und concentrirte Schwefelsäure nicht roth färben. — *Anthrachinon* wird von *salzs. Hydroxylamin* nur äufserst schwierig angegriffen;

(1) Ber. 1883, 1616. — (2) Ber. 1883, 2176.

bei 180° wirken sie unter Bildung von ***Monoïsonitrosoanthrachinon*** $C_{14}H_9NO_2$ auf einander ein, welches gegen 200° sublimirt ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Nach Fr. R. Japp (1) kommt dem *Azobenzil*, welches durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Benzil entsteht, die Formel $C_{21}H_{15}NO$ zu. Es schmilzt nach Ihm bei 115°, siedet unzersetzt und besitzt die der angegebenen Formel entsprechende Dichte. Mit concentrirter Salzsäure zersetzt es sich bei 250° in Benzoësäure, Salmiak und kohlige Substanzen; durch Chromsäuremischung wird es fast quantitativ zu Benzoësäure und Ammoniak oxydirt. Es entsteht aus dem Benzilimid durch Wasserabspaltung : $C_{21}H_{17}NO_2-H_2O = C_{21}H_{15}NO$ und ist identisch mit dem *Benzilam*. — Das *Imabenzil* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sehr glatt in Benzil und Ammoniak: $C_{42}H_{32}N_2O_4 + 2H_2O = 3C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3$. — Nach Japp besitzen Benzilam und Benzilimid wahrscheinlich die durch nachstehende Formeln veranschaulichte Constitution :



Th. Zincke (2) hat die Verbindungen näher untersucht, welche bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Benzil* (oben) entstehen. *Imabenzil* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ bildet sich sehr leicht, neben Benzilimid und Benzilam, durch Einwirkung von 30 procentigem Ammoniak auf Benzil. Es ist ein lockeres weifses, in Aether und Alkohol unlösliches Pulver, schmilzt bei 158 bis 170° und zersetzt sich dabei in Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam und Lophin. Alkoholisches Kali, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Alkohol und concentrirte Schwefelsäure zerlegen das Imabenzil sehr leicht und zwar unter Bildung von Benzilimid, Benzilam und zum Theil von Benzil. Aehnlich reagirt alkoholisches Ammoniak; bei längerer Einwirkung desselben entsteht jedoch

(1) Ber. 1883, 2636; vgl. diesen Bericht, Azobenzil. — (2) Ber. 1883, 889; vgl. JB. f. 1881, 654.

Lophin. Durch concentrirte Salpetersäure wird Imabenzil nitrirt; durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt. — *Benzilimid* $C_{42}H_{32}N_2O_4$ läfst sich am besten durch vorsichtiges Behandeln von Imabenzil mit alkoholischem Kali, oder durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100° darstellen; es krystallisirt in langen weifsen seideglänzenden Nadeln, die bei 137 bis 139° schmelzen. Durch Essigsäureanhydrid und durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Hitze in Benzilam übergeführt, durch Chromsäuremischung zu Benzoësäure oxydirt. — *Benzilam* $C_{42}H_{32}N_2O_3$ krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 113 bis 114°; aus Aether-Alkohol erhält man es in grofsen gelben rhombischen Krystallen mit deutlichen Domenflächen. In heifser Essigsäure und heifsem Essigsäureanhydrid löst es sich unzersetzt; von Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt. Mit dem Benzilam identisch ist das Laurent'sche *Azobenzil*.

F. Jourdan (1) zeigte, dafs *Benzil* durch alkoholisches *Cyankalium* schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Benzoïn* $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$ reducirt wird; daneben entstehen Benzaldehyd und Benzoësäureäther. Die Reaction wurde sowohl mit Aethyl- wie mit Methylalkohol ausgeführt. Jourdan glaubt, dafs das Benzoïn durch Wirkung des Cyankaliums auf Benzaldehyd, und nicht direct aus Benzil entstanden sei; geringe Mengen des Cyankaliums genügen überdies, um beträchtliche Quantitäten von Benzil umzuwandeln. Der Alkohol kann auch durch starke Sodalösung, das Cyankalium durch Cyanammonium ersetzt werden; freie Blausäure dagegen wirkt nicht auf Benzil ein. — *Furil* (2) verhält sich ähnlich wie Benzil; aus ihm bilden sich *Furfurol, Brenzschleimsäureäther* und wahrscheinlich *Furoïn*. — Aus *Phenanthrenchinon* entsteht unter dem Einflusse alkoholischen Cyankaliums eine amorphe, gelbe Substanz. — *Isatin* $C_8H_5NO_2$ wird unter gleichen Bedingungen von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen.

(1) Ber. 1883, 658. — (2) JB. f. 1882, 742.

B. J. Burton (1) hat die von Zinin (2) dargestellte Verbindung von *Benzil* mit *Blausäure* $C_{14}H_{10}O_2 . (CNH)_2$ einige Wochen hindurch mit Eisessig-Bromwasserstoff bei 0° stehen lassen und dadurch eine Krystallisation von *bromwasserstoffs. Diphenylweinsäureamid* $[C_6H_5\dot{C}(OH)CONH_2Br]-[C_6H_5-\dot{C}(OH)CONH_2]$ und eine Lösung erhalten, aus der sich auf Zusatz von Wasser und kohlens. Ammoniak *Diphenylweinsäureamid* selbst abschied. Letzteres wird bei 150° dunkler und ist bei 230° völlig geschmolzen; es ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser und in Aether wenig oder gar nicht löslich. Aus heifser Salzsäure krystallisirt das Amid; durch heifse Natronlauge wird es unter Zersetzung gelöst; die alkalische Lösung färbt sich beim Kochen tief roth. — Das *Bromhydrat* schmilzt bei 185° unter Zersetzung; durch kohlens. Natrium kann aus ihm das Amid dargestellt werden.

Auch Fr. R. Japp und N. H. J. Miller (3) haben die Einwirkung von Blausäure auf Benzil untersucht. In alkoholischer Salzsäure liefsen Sie die genannten Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken und erhielten dann auf Zusatz von Wasser eine halbfeste Substanz, die aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}N_2O$. Neben diesem indifferenten Körper bilden sich geringe Mengen einer stickstoffhaltigen, bei 185° schmelzenden Säure. — *Phenanthrenchinonhydrocyanid* $C_{14}H_8O_2(HCN)_2$, aus Phenanthrenchinon und wässeriger Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, die sich sehr leicht, unter Verlust von Cyanwasserstoff, bräunlich-roth färben. Durch kochendes Wasser wird das Hydrocyanid zersetzt; dagegen läfst es sich aus heifser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Beim Verseifen desselben mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine *Verbindung* $C_{16}H_{11}NO$, welche aus Benzol in seideglänzenden, bei 241° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In Alkalien und alkalischen Carbonaten

(1) Ber. 1883, 2232. — (2) Ann. Chem. 34, 189. — (3) Ber. 1883, 2416.

löst sie sich; aus dieser Lösung scheiden Säuren eine Verbindung $C_{16}H_{13}NO_2$ ab, die aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 183° krystallisirt. Japp und Miller finden es für nicht unwahrscheinlich, daſs die Constitution dieser Säure durch die Formel $(-C_6H_4-\overset{\shortparallel}{C}-COOH)\equiv(-C_6H_4-\overset{\shortparallel}{C}-CH_2NH_2)$ auszudrücken sei; die Verbindung $C_{16}H_{11}NO$ wäre dann das entsprechende Lactam oder Lactim.

Fr. R. Japp und R. C. Tresidder (1) haben *Nitrile* auf *Benzil*, welches in dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst war, bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lassen und gefunden, daſs sich 1 Mol. des Diketons sowohl mit 1 als auch mit 2 Mol. des Nitrils unter Wasseraufnahme vereinigt. — Aus *Benzil* und *Propionitril* entstand die Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$: $C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_3H_5N + H_2O = C_{20}H_{22}N_2O_3$; sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzil, Propionsäure und Ammoniak. — Aus *Benzil* und *Benzonitril* wurden zwei Verbindungen erhalten; die eine, $C_{28}H_{22}N_2O_3$: $C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_7H_5N + H_2O = C_{28}H_{22}N_2O_3$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schiefen, bei 168° schmelzenden Prismen; die andere, in Alkohol unlösliche, $C_{28}H_{21}NO_3$: $2\,C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_5N + H_2O = C_{28}H_{21}NO_3 + C_6H_5CO_2H$, wird aus Benzol in mikroskopischen rechteckigen Prismen gewonnen; sie schmilzt bei 225°. Durch Salzsäure wird diese Substanz bei 150° in Benzil, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt. — *Phenanthrenchinon* und *Nitrile* lieferten unter obigen Bedingungen keine faſsbaren Producte.

C. Gräbe (2) hat das *Dinitrocarbodiphenylenoxyd* (3) mit Zinn und Salzsäure zu *Diamidocarbodiphenylenoxyd* $C_{13}H_6O_2(NH_2)_2$ — gelbe, sublimirbare Nadeln — reducirt und aus diesem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° ein *Dioxydiphenylenketonoxyd* $C_{13}H_6O_2(OH)_2$, ein *Isomeres* des *Euxanthons*, dargestellt (4). Es krystallisirt aus Aether und

(1) Ber. 1888, 2658. — (2) Ber. 1888, 862. — (3) JB. f. 1877, 652. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 768, 1154.

Alkohol und sublimirt in gelben Nadeln, schmilzt über 330° und ist im übrigen dem Euxanthon sehr ähnlich. — Im *Jaune indien* findet sich stets freies Euxanthon neben euxanthins. Salzen, ebenso in manchen Sorten von *Purré* (rohes Jaune indien).

H. Klinger (1) untersuchte von Neuem (2) die Einwirkung von *Natriumamalgam* auf ätherisches *Benzoylchlorid* und fand, dafs in der That hierbei, neben anderen zum Theil amorphen, zum Theil in Aether schwer löslichen, bei 242 bis 244° schmelzenden Substanzen, das schon von Brigel (2) beschriebene *Isobenzil* $(C_7H_5O)_n$ (Benzoyl) entsteht. Wenn die Mutterlaugen des Isobenzils, oder das Rohproduct direct destillirt werden, bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen von Benzil. — *Isobenzil* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und Nadeln, aus Aether in compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich einmal flache Nadeln ab, die sich beim Trocknen, unter lebhafter Bewegung der ganzen Krystallmasse, in Blättchen verwandelten. Mit alkoholischem Kali zeigt Isobenzil sehr schön die Benzilreaction; durch Acetylchlorid wird es wohl gelöst, aber auch bei längerem Erwärmen damit nicht angegriffen. Durch Brom erleidet Isobenzil eine Spaltung in Benzil und Benzoylbromid gemäfs folgender Gleichung : $(C_7H_5O)_4 + Br_2 = C_{14}H_{10}O_2 + 2\,C_6H_5COBr$. — Läfst man Benzoylchlorid direct auf Natriumamalgam einwirken, oder erwärmt man Benzoylchlorid mit Quecksilber und Natrium, so erfolgen heftige Reactionen; die Producte derselben geben bei der Destillation Benzil.

H. Schwarz (3) berichtigte und erweiterte Seine früheren Angaben (4) über die *Pyrokresole*. Nach neueren Analysen und Dampfdichtebestimmungen sind sie isomer mit Ditolyl- resp. Dibenzylketon; es kommt ihnen also die Formel $C_{15}H_{14}O$ zu. Die *Pyrokresoloxyde* besitzen die Formel $C_{15}H_{12}O_2$; das aus α-Pyrokresoloxyd entstehende Nitroproduct ist ein *Tetranitropyrokresoloxyd* $C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$; das α-Pyrokresol selbst lie-

(1) Ber. 1883, 994. — (2) JB. f. 1865, 328. — (3) Ber. 1883, 2141. — (4) JB. f. 1882, 714.

fert ein bei 215° schmelzendes *Dibrompyrokresol* $C_{15}H_{12}OBr_2$ (weiſse derbe Blättchen), wahrscheinlich neben einer löslicheren Monobromverbindung. Gegen Jodwasserstoff und Phosphor zeigte sich Pyrokresol bei 180° beständig; unter gleichen Umständen wird α-Pyrokresoloxyd zu α-Pyrokresol reducirt. Natrium, welches mit dem α- oder γ-Oxyd und Toluol erhitzt wird, überzieht sich mit einer blauen Schicht.

E. Louise (1) hat *Benzoylmesitylen* $C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_3$ aus Benzoylchlorid (2 Thle.), Mesitylen (12 Thle.) und Aluminiumchlorid (0,3 bis 0,4 Thle.) dargestellt. Es destillirt bei sehr hoher Temperatur und zeigt sehr leicht das Phänomen der Ueberschmelzung. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; es krystallisirt in weiſsen, bei 29° schmelzenden Krystallen.

G. Kauffmann (2) erhielt die *Triacetylverbindung* von *β-Naphtolaldehyd* (3), indem Er ihn mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck einige Stunden erhitzte. Diese Verbindung, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)CH(OC_2H_3O)_2$ krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 124°; sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt sie in ihre Componenten. Bei der Destillation zersetzt sie sich zum Theil in Essigsäureanhydrid und *β-Naphtocumarin* $C_{10}H_6=[-O-CO-C_2H_2-]$. In reichlicherer Menge erhält man dieses durch 2½ stündiges Erhitzen von Natriumacetat, β-Naphtolaldehyd (je 1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thle.) auf 180°. Es krystallisirt in glasglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°; seine wässerige Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz und riecht in der Wärme schwach nach Cumarin. Aus seiner gelben Lösung in verdünnten Alkalien wird es durch Säuren wieder abgeschieden. Durch concentrirte Kalilauge dagegen, besonders beim Erhitzen damit unter Druck auf 170°, wird es in *Naphtocumarsäure* $C_{10}H_6(OH)CH=CHCO_2H$ verwan-

(1) Compt. rend. **96**, 499. — (2) Ber. 1883, 683. — (3) JB. f. 1882, 751.

delt, welche aus einem hellgelben, in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslichem Krystallpulver besteht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Nach R. Fittig (1) werden nicht nur die sogenannten *Delta-Lactone*, sondern auch die eigentlichen *Lactone* beim Kochen mit Wasser in die entsprechenden Oxysäuren verwandelt; die letzteren allerdings nur insoweit, als die Oxysäure nicht wieder in das Lacton zurückgeführt wird. Durch geringe Mengen von Salzsäure scheint die Umwandlung der eigentlichen Lactone ganz verhindert zu werden.

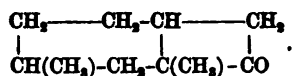
Campher.

J. Kachler und F. V. Spitzer (2) erhielten, als Sie *Campher* in trocknen sauerstofffreien Lösungsmitteln mit *Natrium* behandelten, eine Salzmasse, aus welcher durch Säuren *Camphersäureanhydrid* $C_{10}H_{14}O_3$ und eine bei 141° schmelzende Substanz abgeschieden wurden.

A. Reuter (3) hat die Producte der Einwirkung von *Chlorzink* auf *Campher* (4) untersucht und Seine Erfahrungen in einer lesenswerthen Abhandlung mitgetheilt, auf deren Details verwiesen sei. Er constatirte das Vorhandensein von *o-Kresol*; aus den in Natronlauge unlöslichen, bei 180 bis 185° siedenden Theilen des Destillats stellte Er Sulfosäuren dar, von denen eine gut krystallisirt und ein bei 127° schmelzendes Amid liefert; aus den Sulfosalzen wurden zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$, *α-* und *β-Laurol* (5) „abgesprengt"; *α*-Laurol siedet bei 190 bis 191° und liefert bei der Oxydation p-Xylilsäure; *β*-Laurol geht bei 184 bis 186° über und kann zu Xylilsäure oxydirt werden.

(1) Ber. 1883, 373. — (2) Monatsh. Chem. 4, 494; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 74. — (3) Ber. 1883, 624. — (4) JB. f. 1867, 700; f. 1869, 458; f. 1878, 648. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 649.

Auch H. E. Armstrong und A. K. Miller (1) haben die Einwirkung von *Chlorzink* (2 Thle.) auf *Campher* (1 Thl.) untersucht. Nach Ihnen entstehen dabei *Phoron* $C_9H_{14}O$, *Carvacrol* $C_6H_3(CH_3, C_3H_7)OH$, *m-Cymol, Dimethyläthylbenzol (Laurol)* $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5$ und *Tetramethylbenzol.* — m-Cymol siedet bei 176°; es liefert eine Sulfosäure, welche ein sehr schwer lösliches, wasserfreies Barytsalz und sehr gut krystallisirende Kalium- und Natriumsalze (+ 1 Mol. Wasser) giebt. Auch Armstrong und Miller fanden, dafs Laurol zu p-Xylilsäure $C_9H_{10}O_2$ oxydirt wird; es bildet nach Ihnen zwei Sulfosäuren. — Das Tetramethylbenzol ist mit dem von Bielefeldt und Jacobsen untersuchten identisch (2). — Bei Einwirkung von *Jod* auf *Campher* entsteht kein Cymol, wohl aber Carvacrol, ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Dimethyläthylbenzol und das *Tetramethylbenzol* $C_6H_2(CH_3)_4$ [1,2,3,5]. — Aus *Phosphorsäureanhydrid* und Campher entstand nur Cymol; bei Anwendung von *Schwefelphosphor* auch *m-Methylisopropylbenzol*, Tetramethylbenzol und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. — Durch nachstehende Constitutionsformel des *Camphers* sucht Armstrong die Entstehung der vorerwähnten Kohlenwasserstoffe aus demselben zu erklären :



Ueber die von P. Cazeneuve (3) aufgefundenen isomeren *Monochlorcampher* wurde bereits berichtet (4). Jetzt theilte Er mit (5), dafs die normale Modification durch nascirenden Wasserstoff in Campher zurückverwandelt wird; ebenso beim Erhitzen mit Natronkalk; bei Rothgluth bilden sich auch Kohlenwasserstoffe und Phenol. Durch alkoholisches Kali dagegen wird er je nach der Dauer der Einwirkung bei 93° in Campher oder in Borneol übergeführt; nebenbei entstehen wahrscheinlich Camphersäure und Oxycamphersäure. Gegen concentrirte

(1) Ber. 1883, 2255. — (2) JB. f. 1879, 373. — (3) Bull. soc. chim. [2] 39, 116. — (4) JB. f. 1882, 769. — (5) Bull. soc. chim. [2] 39, 501, 503; Compt. rend. 96, 589.

Schwefelsäure zeigt sich Monochlorcampher beständig; wird er mit der 4 fachen Menge rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht, neben Oxydationsproducten, ein *Monochlornitrocampher* $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)O$; durch Wasser ausgefällt, mit Ammoniak behandelt und aus Alkohol umkrystallisirt besteht er aus weifsen prismatischen Nadeln, die sich in Wasser nicht lösen. Er ist linksdrehend: $[a]_j = -6^{0}2'$, schmilzt bei 95° und zersetzt sich über 100° vollständig. Nascirender Wasserstoff erzeugt aus ihm Nitrocampher. — Durch Salpeterschwefelsäure wird der Monochlorcampher bei niederer Temperatur nicht angegriffen, bei höherer dagegen vollständig zerstört. — Einen in Prismen vom Schmelzpunkt 93 bis 94° krystallisirenden *Monochlorcampher*, welcher gegen alkoholisches Alkali beständig ist, gewannen R. Schiff und P. Piluti (1) durch Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zu Camphersäure oxydirt; gleichzeitig entstehen der oben beschriebene *Monochlornitrocampher* und eine mit diesem *isomere* löslichere Verbindung vom Schmelzpunkt circa 110°. — *Chlorcamphocarbonsäure* wurde durch Einleiten von Chlor in alkalische Lösungen von Camphocarbonsäure (2) erhalten.

Ueber V. v. Zepharovich's (3) krystallographische Messungen der *Dibromcampher* wurde bereits berichtet (4).

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (5) entsteht *β-Dibromcampher* (6) in reichlicher Ausbeute, wenn man Monobromcampher mit dem $1^1/_2$ fachen Gewichte der theoretischen Menge Brom 6 bis 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 110 bis 120° erhitzt; *α-Dibromcampher* dagegen, wenn nur die theoretische Menge Brom und sehr geräumige Röhren angewandt werden; zur Darstellung desselben erwärmt man am zweckmäfsigsten Monobromcampher mit der theoretischen Menge Brom und Chloroform am Rückflufskühler. — Dieselben (7) untersuchten

(1) Ber. 1883, 887. — (2) JB. f. 1878, 632. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 587. — (4) JB. f. 1882, 772. — (5) Monatsh. Chem. 4, 480; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 188. — (6) JB. f. 1882, 772, 773. — (7) Monatsh. Chem. 4, 554; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 228.

auch das Verhalten der *Dibromcampher* gegen Salpetersäure. Aus der α-Modification bildeten sich : 1) ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger, in Wasser unlöslicher Körper $C_{24}H_{32}BrN_4O_{12}$, der aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88° krystallisirt; 2) *Camphoronsäure* $C_9H_{12}O_5 . H_2O$ (1); 3) *Hydrooxycamphoronsäure* $C_9H_{14}O_6$ (2); 4) *Tetrabromkohlenstoff* CBr_4 (Schmelzpunkt 94°) und 5) *Monobromdinitroäthan*, welches indessen nicht rein erhalten werden konnte, da es sich sehr leicht unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff zersetzt (3). *Kaliumbromdinitromethan* $CKBrN_2O_4$ krystallisirt nach v. Zepharovich asymmetrisch [a : b : c = 0,7845 : 1 : 0,6619; (bc) = 77°15′; (ac) = 117°4′; (ab) = 98°49′; 0P : ∞P$\breve{\infty}$ = 80°8′; 0P : ∞P$\bar{\infty}$ = 115°54,5′; ∞P$\bar{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 93°30′]. — Der aus β-Dibromcampher entstehende *Dibromnitrocampher* (4) $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$ krystallisirt in farblosen, nach v. Zepharovich rhombischen, bei 130° schmelzenden Nadeln [a : b : c = 0,8474 : 1 : 0,5684; ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$ > ∞P$\bar{2}$]. Durch Reduction entsteht aus ihm *Amidocampher* $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ (5).

Dieselben (6) beschrieben ferner den schon früher erwähnten (7), aus β-Dibromcampher dargestellten *Oxycampher* $C_{10}H_{16}O_2$ genauer. Er löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen; das *Natriumsalz* $C_{10}H_{15}NaO_2$ ist eine weifse krystallinische Masse; das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba . 4H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Bei Oxydation mit Chromsäure und mit Salpetersäure entstand aus ihm auch Hydrooxycamphoronsäure. — *Mononitrooxycampher* $C_{10}H_{15}NO_4$ krystallisirt nach v. Zepharovich in monosym-

(1) JB. f. 1871, 644; f. 1872, 567; f. 1880, 458, 878. — (2) JB. f. 1878, 641; f. 1880, 878. — (3) Kachler und Spitzer glauben, dafs das von Losanitsch JB. f. 1882, 521 beschriebene *Dibromdinitromethan* ein Gemenge von Tetrabromkohlenstoff und Bromdinitromethan gewesen sei. Dem gegenüber hält Losanitsch, Ber. 1883, 2730, seine Angaben völlig aufrecht; Er glaubt, dafs auch in der von Kachler und Spitzer beschriebenen Substanz Dibromdinitromethan vorgelegen habe. — (4) JB. f. 1882, 778. — (5) JB. f. 1880, 727. — (6) Monatsh. Chem. 4, 643. — (7) JB. f. 1882, 778.

metrischen Zwillingen [a : b : c = 0,7617 : 1 : 0,4310; β = 89°18,5′; ∞P̄2; P̄∞ > ∞P̄∞; ∞P; ∞P̄∞; 2P̄∞; — P̄∞; Zwillingsebene ∞P∞]. Durch Zinn und Eisessig wird er in einen *Monoamidooxycampher* übergeführt, dessen *salzs. Salz* $C_{10}H_{15}(NH_2)O_2HCl$ in Blättchen vom Schmelzpunkt 250° krystallisirt; das *Chloroplatinat* hat die Formel : $2[C_{10}H_{15}(NH_2)O_2 . HCl]PtCl_4$.

B. Rizza (1) beschrieb einen *Campher*, $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{16}H_{26}O$, der sich im Oele des wilden Rosmarin findet (*Ledum palustre*). Er schmilzt bei 103 bis 104°.

K. Kügler (2) beschrieb den *Maticocampher* $C_{12}H_{20}O$, welcher aus dem rechtsdrehenden, ätherischen Oele der Blätter von *Piper angustifol.*, Ruizet Pavon (Maticoblätter) gewonnen werden kann. Er schmilzt bei 94°, krystallisirt nach Hintze hexagonal, trapezoëdrisch-tetardoëdrisch, zeigt schwache Doppelbrechung und negative Circularpolarisation. Mit Salzsäure färbt er sich violett, blau, grün; mit Schwefelsäure gelb, roth, violett.

Zur *Darstellung* von *Borneol* $C_{10}H_{18}O$ empfehlen C. L. Jackson und A. L. Menke (3) *Campher* (1 Mol.) in der 10 fachen Menge Alkohol zu lösen und ein Drittel mehr wie die berechnete Menge *Natrium* (2 Mol.) hinzuzufügen. Der Alkohol wird, nachdem letzteres aufgebraucht, abdestillirt; hierauf fällt man das Borneol durch Wasser aus. Auch in feuchtem Toluol wird Campher durch Natrium zu Borneol reducirt.

Chinone.

A. Hebebrand und Th. Zincke (4) ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von *Ammoniak* auf *Chinon* wohl-

(1) Ber. 1888, 2311 (Ausz.); Petersb. Acad. Bull. **32**, 449. — (2) Ber. 1888, 2841. — (3) Am. Chem. J. **5**, 270; Am. Acad. Proc. 1882, 93. — (4) Ber. 1888, 1555.

charakterisirte Producte zu erhalten. Die Reaction zwischen trockenem Ammoniak und Chinon scheint nach der Gleichung: $3\,C_6H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_9NO_4 + C_6H_4(OH)_2$ zu verlaufen, während bei Gegenwart von Aether die dem Schema: $2\,C_6H_4O_2 + NH_3 = C_6H_5NO_2 + C_6H_4(OH)_2$ entsprechende Umsetzung stattzufinden scheint. — Durch Einwirkung *salpetriger Säure* auf *Dianilido-Chinon* $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$ (1) entstehen Substanzen von ungefähr der Zusammensetzung $C_6HO_2[NO(NHC_6H_4NO_2)_2]$; bei ihrer Zersetzung durch Alkalien bilden sich o- und p-Nitranilin. — Auch *o-* und *p-Ditoluido-Chinon* $C_6H_2O_2(NHC_7H_7)_2$ wurden dargestellt (1). — Auf weitere Angaben über resultatlose Versuche mit diesen Verbindungen sei verwiesen. — D. v. Hagen und Th. Zincke (2) beschrieben *Anilidoderivate* des *Toluchinons*. — *Dianilidotoluchinon* $C_7H_4O_2(NHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 232 bis 233°; es bildet sich in alkoholischer Lösung; in essigsaurer Lösung dagegen entsteht vorwiegend ein *Trianilid* $C_7H_4(NC_6H_5)O(NHC_6H_5)_2$ *(Dianilido-toluchinon-anilid)*, welches bei 167° schmilzt. Neben beiden findet sich in geringer Menge *Anilidotoluchinon* $C_7H_5O_2(NHC_6H_5)$ vom Schmelzpunkt 144 bis 145°. Nur das Trianilid bildet wohlcharakterisirte Salze, die in Wasser meistens sehr schwer löslich sind. Das *Chloroplatinat* $(C_{25}H_{21}N_3OHCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in glänzenden dunklen Prismen. — *Anilidooxytoluchinon* $C_7H_4O_2(OH)NHC_6H_5$, aus dem Dianilid durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure gewonnen, besteht aus tiefblauen Nadeln, die sich bei 250° zersetzen. Mit Basen bildet es Salze; eine Alkyl- oder Acetylverbindung desselben konnte nicht erhalten werden. — *Anilidoäthoxytoluchinonanilid* $C_7H_4O(NC_6H_5, NHC_6H_5, OC_2H_5)$ bildet sich neben *Anilidooxytoluchinonanilid* $C_7H_4O(NHC_6H_5, NC_6H_5, OH)$ beim Behandeln des Trianilids mit alkoholischer Schwefelsäure. Erstere Verbindung, rothe, seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 115 bis 116° und besitzt basische Eigenschaften; letztere ist eine schwache Säure; sie krystallisirt in bräunlichen Nadeln und läſst sich durch Verseifen der ersteren darstellen; sie zersetzt

(1) Aus den Componenten bereitet. — (2) Ber. 1883, 1558.

sich auch beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — *Anilido-methoxy-toluchinonanilid* $C_7H_4O(NC_6H_5, NHC_6H_5, OCH_3)$ schmilzt bei 131°, die entsprechende *Isobutyl*verbindung bei 117°. — *Dioxy-toluchinon* $C_7H_4O_2(OH)_2$, durch Verseifen von Anilidooxy-toluchinonanilid mit verdünnter Kalilauge dargestellt, krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 177°. — Auf Details dieser Untersuchung sei verwiesen.

Nach Th. Zincke (1) reagiren *Chinone* sehr leicht mit *Phenylhydrazin*; die aus *Benzochinon, Toluchinon, Thymochinon* und Halogenderivaten des Benzochinons gewonnenen Substanzen sind harzig oder ölig; aus α- und *β-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, α-Oxynaphtochinon* und dessen Aethyläther, aus *Oxythymochinon* entstehen krystallisirende Verbindungen; *Anthrachinon* dagegen bleibt unangegriffen. — *β-Naphtochinon-Phenylhydrazin* $C_{10}H_6O{=}C_6H_5N_2H$ krystallisirt aus Alkohol in tiefrothen, goldig glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 138°; Salze scheint es nicht zu bilden; von concentrirter Schwefelsäure wird es, ohne verändert zu werden, mit violettrother Farbe gelöst. Ein *Acetyl-derivat* schmilzt bei 120°. Obiges Chinonhydrazin bildet sich, wenn β-Naphtochinon mit salzs. Phenylhydrazin bei Gegenwart von verdünntem Alkohol oder Essigsäure zusammentrifft. — *Phenanthrenchinonhydrazin* $C_{20}H_{14}N_2O$, breite rothe Nadeln, schmilzt bei 165°. Neben diesen Verbindungen bilden sich auch andere, wie es scheint sauerstofffreie.

B. Scheid (2) zeigte, dafs *Benzochinon* und *Phosphor-chlorür* ungemein heftig auf einander reagiren. Mit Wasser zersetzen sich die Phosphor und Chlor enthaltenden Einwirkungs-producte zu *Monochlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 104°) und *Dichlorhydrochinon* (Schmelzpunkt 164°), die sich überdies auch zum Theil direct bei der Reaction zu bilden scheinen. — *Hydro-chinon* und *Phosphorchlorür* setzen sich zu einem Gemenge der Verbindungen $C_6H_4(OPCl_2)OH$ und $C_6H_4(OPCl_2)_2$ um; in seine Bestandtheile konnte dasselbe nicht zerlegt werden; durch Wasser wird aus ihm Hydrochinon regenerirt, während Natriumalko-

(1) Ber. 1883, 1563. — (2) Ann. Chem. 218, 195.

holat die Aether$C_6H_4(OH)-OP(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_4(OP[OC_2H_5]_2)_2$ zu erzeugen scheint. — Aus *Phosphoroxychlorid* und *Chinon* bildet sich bei Temperaturen bis 100° ein Product, aus dem durch Wasser Monochlorhydrochinon gewonnen werden kann; war die Temperatur über 100° gestiegen, so findet sich auch Dichlorhydrochinon. Aufserdem entsteht ein in Wasser löslicher grün-schwarzer Körper $C_{24}H_{16}O_8$. — *Chloracetyl* und *Chinon* setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung : $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3OCl = C_6H_3Cl(OC_2H_3O)_2 +$ HCl zu *Monochlordiacetylhydrochinon* um, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 99° krystallisirt und sich unzersetzt sublimiren läfst. Es kann auch aus *Monochlorhydrochinon* und *Acetylchlorid* dargestellt werden. — Durch diese Resultate hält sich Scheid für berechtigt, anzunehmen, das Chinon sei *Glycidphenol* $C_6H_3(=O_{[2,3]}, OH_{[4]})$. — Demnach müfste Hydrochinon zu den o- oder m-Verbindungen gehören; über diese Consequenz läfst sich Scheid nicht aus. — Ferner stellte Scheid *Diacetylhydrochinon* aus Hydrochinon und *Acetylchlorid* dar und constatirte, dafs es sich auch durch Erhitzen von *Chinon* und *Essigsäureanhydrid* bis über 200° gewinnen läfst (1). — Auf Versuche, aus Monochlordiacetylhydrochinon mit Hülfe von Acetaten ein *Triacetyl-trioxybenzol* zu gewinnen, sei verwiesen. — Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird *Monochlorhydrochinon* tiefgehend zersetzt. — Beim Erhitzen von Chinon für sich auf 150 bis 170° oder mit luftfreiem Wasser auf 100° wird es völlig zerstört; letzteren Falls entstehen auch Hydrochinon und Chinhydron. — Bei Einwirkung von *Phosgenäther* und *Sulfurylhydroxylchlorid* auf *Chinon* und *Hydrochinon* wurden wohlcharakterisirte Substanzen nicht erhalten. — O. Hesse (2) machte einige kritische Bemerkungen zu dieser Abhandlung. Er zeigte, dafs *Chinon* durch wässeriges *Natriumacetat* schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chinhydron und Hydrochinon verwandelt wird.

(1) JB. f. 1879, 582; f. 1881, 685. — (2) Ann. Chem. [illegible], 365.

Nach F. Grünling (1) krystallisirt *Monochlorchinon* (Schmelzpunkt 57°) (2) rhombisch : a : b : c = 0,4699 : 1 : 1,7064. Beobachtet: (011) $\breve{P}\infty$, (101) $\bar{P}\infty$, (001) 0P, (010) $\infty\breve{P}\infty$; (011) : (01$\bar{1}$) = 59°36'; 101) : (10$\bar{1}$) = 30°48'. Ebene der optischen Axen (100). Da *Chinon* selbst monosymmetrisch krystallisirt mit a : b : c = 1,0325 : 1 : 1,7100, β = 79°0', so hat sich durch die Chlorirung nur die Axe a geändert und die Symmetrie in die rhombische verwandelt.

S. Levy (3) erhielt *m-Dichlorchinon* (4) auch durch Oxydation von *m-Dichlor-p-phenylendiamin* (5) mit chroms. Kalium und Schwefelsäure und sieht darin einen Beweis für die Formel $C_6O_{2[1,4]}Cl_{2[2,6]}H_{2[3,5]}$. Das Dichlorchinon krystallisirt nach Ihm rhombisch [a : b : c = 0,7127 : 1 : 2,027; beobachtet $\breve{P}\infty$, 2$\bar{P}\infty$, 0P; (001) : (011) = 63°44'; (12$\bar{2}$) : (122) = 109°1']. *Diacetyl-m-dichlorhydrochinon* $C_6O_2H_2Cl_2(OC_2H_3O)_2$ schmilzt bei 66,5°, die *Benzoyl*verbindung $C_6O_2H_2Cl_2(OC_7H_5O)_2$ bei 105°. — Durch Brom wird m-Dichlorchinon sehr leicht in *m-Dichlor-m-dibromchinon* $C_6O_{2[1,4]}Cl_{2[2,6]}Br_{2[3,5]}$ (6) übergeführt. Letzteres krystallisirt nach Grünling monosymmetrisch und ist isomorph mit Tetrachlor- und Trichlorbromchinon [a : b : c = 1,445 : 1 : 3,0286; β = 74°31'; beobachtet 0P, ∞P, + P∞, + 2P∞]. — *m-Dichlor-m-dibromhydrochinon* $C_6O_2H_2Cl_2Br_2$ krystallisirt monosymmetrisch und ist isomorph mit Tetrachlor- und Trichlorbromhydrochinon [a : b : c = 2,9760 : 1 : 2,7813; β = 77°22'; beobachtet 0P, ∞P∞, − P, + P∞].

G. Schultz und H. v. Knapp (7), ebenso wie G. Schultz und Neuhöffer (8) hatten gefunden, dafs *Trichlorchinon* und *Anilin* sich zu *Dianilidomonochlorchinon* umsetzen, während nach R. Schmitt und M. Andresen (9) bei dieser Reaction *Dichlorchinondianilid* entstehen sollte. M. Andresen (10) weist nun nach, dafs letztere Angaben in der That richtig sind; selbst

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 581. — (2) JB. f. 1881, 630. — (3) Ber. 1883, 1444. — (4) JB. f. 1867, 614; f. 1870, 629. — (5) JB. f. 1874, 747. — (6) JB. f. 1879, 431. — (7) JB. f. 1881, 637. — (8) JB. f. 1877, 478. — (9) JB. f. 1881, 639. — (10) J. pr. Chem. [2] 28, 422.

bei einem Ueberschufs an Anilin entsteht nur die Dichlorverbindung, die sich überdies auch sehr leicht aus *Tetrachlorchinon* und *Anilin* gewinnen läfst. Die Umsetzungen verlaufen nach den Gleichungen : $2 C_6Cl_3HO_2 + 3 C_6H_5NH_2 = C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2 + C_6Cl_3H(OH)_2 + C_6H_5NH_3Cl$; $C_6Cl_4O_2 + 4 C_6H_5NH_2 = C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2 + 2 C_6H_5NH_3Cl$. Letzterenfalls bilden sich auch geringe Mengen von Tetrachlorhydrochinon. Dichlorchinondianilid schmilzt und sublimirt bei 285 bis 290°; durch Natronlauge wird es unter Zersetzung gelöst. — Zur Darstellung von *Trichlorchinon* empfiehlt Andresen salzs. Trichlor-p-amidophenol (1) mit unterbromigs. Natron zu oxydiren; *Tetrachlorchinon* stellte Er durch Erhitzen von Trichlorchinon mit rauchender Salzsäure auf 130° und Oxydation des hierbei entstehenden Hydrochinons mit Salpetersäure dar. — Nach Ihm kommt überdies dem *Dichlorchinondianilid*, aus dem ein Nitrosoderivat nicht erhalten werden konnte, vielleicht die Formel $C_6Cl_2O_2=(-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-)$ zu. — Bei der Einwirkung von Anilin auf *Trichlorchinonchlorimid* (2) entsteht auch das in Alkohol und besonders in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche *Monochlordianilidophenylchinonimid*, $C_6HCl[(NHC_6H_5)_2,-N(C_6H_5)-O-]$, welches in braunen elastischen Nadeln vom Schmelzpunkt 195° krystallisirt. Es liefert sehr leicht eine allerdings sehr unbeständige Nitrosoverbindung; beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht aus ihm das in glänzend rothen Nadeln krystallisirende *Natriumsalz* $C_6HCl[(NHC_6H_5)_2, ONa, NNaC_6H_5]$, welches schon durch Alkohol in das Chinonimid zurückverwandelt wird. Heifse alkoholische Salzsäure spaltet das Chinonimid in *Monochlorchinondianilid* und Anilin $C_6ClH[(NHC_6H_5)_2, -N(C_6H_5)O-] + H_2O + HCl = C_6ClH(NHC_6H_5)_2O_2 + C_6H_5NH_3Cl$. Das Monochlordianilid krystallisirt in kleinen flimmernden Blättchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe lösen. — Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung von *Trichlorchinonchlorimid* entsteht neben Chlorbenzol ein flockiger gelber Körper,

(1) JB. f. 1880, 782; f. 1881, 639. — (2) JB. f. 1881, 639.

ein *Chlornaphtochinonnitrosoanilid* verwandelt, dem muthmafslich die Formel $C_{10}H_4ClO_2$–N(NO)C_6H_5 zukommt. Aus Benzin-Benzol krystallisirt es in gelben breiten Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 126°; es geht sehr leicht, z. B. beim Erhitzen mit Eisessig, in das gleichfalls schon beschriebene *Chlornaphtochinon-p-nitranilid* über und wird durch Kalilauge, unter gleichzeitiger Bildung von Cyanphenyl, in ein *Oxynaphtochinonanilid* $C_{10}H_4(OH)O_2NHC_6H_5$ verwandelt : $C_{10}H_9ClN_2O_3 + 2KHO = C_{10}H_{11}NO_3 + KCl + NO_2K$. Letzteres krystallisirt in indigoblauen metallglänzenden Nadeln, die bei 210° schmelzen; es besitzt schwach saure Eigenschaften und bildet mit den schweren Metallen unlösliche Niederschläge. Durch Essigsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure und Alkohol wird es zersetzt.

H. Roemer (1) wies nach, dafs sich neben Mononitroanthrachinon (2) auch 1,4 *Dinitroanthrachinon* (3) $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ bildet, welches sich von jenem durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht trennen läfst. Aus Eisessig oder Nitrobenzol krystallisirt es in gelben Nadeln, die über 300° schmelzen und sublimirbar sind. Fast ohne Nebenproducte entsteht es, wenn Anthrachinon in überschüssiger Schwefelsäure mit der ihm gleichen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 in Reaction gebracht wird. Durch Zinnoxydulkali wird dieses Dinitroanthrachinon zu einem *Diamidoanthrachinon* (4) $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$ reducirt, welches in rothen Nadeln krystallisirt, über 300° schmilzt und sublimirt und durch salpetrige Säure in *Anthrarufin* $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ (5) übergeführt wird.

Nach H. Römer und W. Link (6) findet sich im Rohanthracen, zumal von amerikanischem Ursprung, ein *Methylanthracen*, dessen Chinon sich von Anthrachinon durch seine viel gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Benzol leicht trennen läfst (7). Das *Methylanthrachinon* $C_{14}H_7(CH_3)O_2$ (8) krystallisirt

(1) Ber. 1883, 363. — (2) JB. f. 1882, 790. — (3) Vgl. JB. f. 1871, 544; f. 1872, 480. — (4) JB. f. 1871, 720; f. 1878, 659. — (5) JB. f. 1878, 608, 666, 858; f. 1879, 590. — (6) Ber. 1883, 695. — (7) Deutsch. R. Patent 21681. — (8) Vgl. JB. f. 1877, 387, 655; f. 1882, 793.

in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Es sublimirt in fast weißen Nadeln; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe. — *Mononitromethylanthrachinon* $C_{14}H_6(NO_2, CH_3)O_2$ wird am zweckmäßigsten durch Eintragen von Kaliumnitrat (1 Thl.) in eine gekühlte Lösung von Methylanthrachinon (2 Thle.) in concentrirter Schwefelsäure (6 bis 7 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in hellgelben, sublimirt in fast weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 269 bis 270°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, in Xylol und Nitrobenzol leicht löslich und wird durch Zinnoxydulkali zu *Monoamidomethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(NH_2)CH_3$ reducirt. Dieses besteht aus langen rothen, bei 202° schmelzenden Nadeln, die sich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht lösen; seine Salze werden durch Wasser zersetzt. — *Acetylamidomethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(CH_3, NHC_2H_3O)$ krystallisirt in hellrothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 176 bis 177°. In Salzsäure ist es unlöslich. — Die Amidoverbindung läßt sich in schwefelsaurer Lösung (soviel Wasser, daß das Salz sich zu zersetzen beginnt) durch Kaliumnitrit sehr leicht in ein *Oxymethylanthrachinon* (1) $C_{14}H_6O_2(CH_3, OH)$ überführen, welches in gelben, bei 177 bis 180° schmelzenden Nadeln sublimirt, ziemlich leicht löslich ist und erst beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser Lacke, und zwar unlösliche, liefert. — *Acetoxymethylanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(CH_3, OC_2H_3O)$ krystallisirt aus Alkohol in orangegelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 177°.

Dieselben (2) machten Mittheilung über eine Ueberführung von *Monoamidomethylanthrachinon* in *Monoamidomethylanthranol* $C_{15}H_{13}ON$; ersteres wird zu dem Ende nach Zufügung der Hälfte seines Gewichts an rothem Phosphor mit Jodwasserstoffsäure von 1,96 spec. Gewicht auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung durch Roth gelbgrün, die des Niederschlags durch Dunkelgrün dunkelbraun geworden (beinahe 1 bis 2 Stunden). Danach gießt man Wasser hinzu, filtrirt von einer graugelben flockigen Masse ab, krystallisirt diese aus sehr verdünnter heißer

(1) JB. f. 1882, 692. — (2) Ber. 1883, 703.

Salzsäure um (wobei man später zur Abscheidung concentrirte Salzsäure hinzufügt) und wäscht die erhaltenen glänzenden hellgelben langen Nadeln (das *chlorwasserstoffs. Salz* der Base) längere Zeit mit Wasser, wodurch sie sich dissociiren. Endlich krystallisirt man die freie Base aus Alkohol unter Zusatz von Wasser um. Diese bildet glänzende, fast weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 183°, die nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können, in Wasser nicht, in anderen Mitteln sehr leicht löslich sind, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung sich grün färben, von Salpetersäure violett, später gelbroth, sowie von Schwefelsäure beim Erwärmen blutroth gelöst werden. Alkalien sowie Barytwasser nehmen den Körper mit gelbrother Farbe auf. Das bereits erwähnte *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{15}H_{13}ON . HCl . H_2O$ läſst sich bei 80° vom Krystallwasser befreien; im trocknen Zustande wird es von Wasser sogleich in seine Componenten zerlegt. Eine *Acetylverbindung* wurde zwar, aber nicht im reinen Zustande erhalten; sie besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}ON(C_2H_3O)_2$, woraus erhellen würde, daſs der Körper wirklich vom Anthranol (1) abzuleiten sei, er also die *Constitutions*formel $C_6H_4=[-C(OH)-CH-]=C_6H_2(CH_3, NH_2)$ besitze.

Nach J. Straſsburger (2) ist das bei 257° schmelzende *Mononitrophenanthrenchinon* (3) $C_{12}H_7(NO_2)C_2O_2$ eine p-Verbindung, da es sich durch Nitriren in das bei 294° schmelzende Dinitrophenanthrenchinon überführen läſst (4). Die aus ihm gewonnene *Mononitrodiphensäure* $C_{12}H_7[NO_2, (CO_2H)_2]$ — gelbe, zugespitzte, bei 217° schmelzende Nadeln – läſst sich zu einer *Amidodiphensäure* reduciren, aus deren *salzs. Salz* (weiſse, silberglänzende Blättchen) bei der Destillation mit Kalk *p-Monamidofluoren* $(-C_6H_4-CH_2-)=C_6H_3NH_2$ entstand. Letzteres krystallisirt in hellbraunen, bei 123° schmelzenden Nadeln.

(1) JB. f. 1876, 431. — (2) Ber. 1883, 2346. — (3) JB. f. 1876, 512. — (4) JB. f. 1872, 429; f. 1880, 466; das aus Phenanthrenchinon direct gewonnene Dinitrophenanthrenchinon schmilzt gleichfalls bei 294°.

Im Anschlufs an frühere Arbeiten (1) theilte Fr. R. Japp (2) mit, dafs sich aus *Aceton* und *Phenanthrenchinon* bei Gegenwart von caustischem Kali eine Verbindung wahrscheinlich folgender Constitution bilde: $CH_3CO-CH_2-C(OH)-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2COCH_3$; sie krystallisirt aus Aceton in kurzen, schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 187°. — Dem *Phenanthrenchinaceton (Phenanthrenacetonchin)* giebt Japp jetzt die nachstehende Formel: $CO-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2-COCH_3$ und dem *Phenanthrenchinimidaceton* die folgende $C(NH)-C_6H_4-C_6H_4-C(OH)-CH_2-COCH_3$.

Fr. R. Japp und Fr. W. Streatfield (3) erhielten *Phenanthroxylenacetessigäther* $CO-C_6H_4-C_6H_4-C=C(CO_2C_2H_5, COCH_3)$ durch Erwärmen von möglichst fein gepulvertem *Phenanthrenchinon* (10 Thln.) mit *Acetessigäther* (9 Thln.), Kalihydrat (2,5 Thln.) und Wasser (12,5 Thln.). Das Kalihydrat läfst sich auch durch Ammoniak ersetzen, doch mufs man dann unter Druck auf 100° erwärmen; auch ist die Ausbeute weniger günstig und die Reinigung schwieriger. Die neue Substanz krystallisirt aus Benzol in feinen weifsen Nadeln, die bei 184 bis 185,5° unter Schwärzung schmelzen; durch heifse Kalilauge wird sie unter Zersetzung mit grüner oder purpurner Farbe aufgenommen. Mit Brom und Wasser behandelt geht der Aether in eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_4Br_2$ oder $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ über; durch Erhitzen mit Zinkstaub, viel leichter noch durch rothen Phosphor und rauchende Jodwasserstoffsäure entsteht aus ihm *β-Phenanthroxylen-isocrotonsäureäther* $(C_{18}H_8O)=C=C(-CH=CH_2, -CO_2C_2H_5)$, welcher aus Ligroïn und Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° gewonnen wird. Bei 200° erzeugen Jodwasserstoff und Phosphor eine sehr schwer lösliche Säure. Beim Verseifen des Aethers mit Kalilauge bildet sich das Kaliumsalz einer neuen Säure. Auch diese ist sehr schwer löslich; aus Phenol

(1) JB. f. 1882, 789. — (2) Ber. 1883, 282. — (3) Chem. Soc. J. 43, 27; Ber. 1883, 275.

krystallisirt sie in farblosen, bei 295° schmelzenden Nadeln. Sie ist zweibasisch; das *Silber*salz $C_{18}H_{12}O_4Ag_2$ und das *Baryum*salz $C_{18}H_{12}O_4Ba.2H_2O$ bestehen aus weifsen krystallinischen Niederschlägen. Während aus dem Aether bei der Oxydation Phenanthrenchinon entsteht, liefert die Säure dieses nicht. Beide geben überdies bei vorsichtigem Erhitzen ein Sublimat von Nadeln, die bei 213° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O$ besitzen. Ueber die Constitution derselben, ebenso wie über die der zweibasischen Säure, ist Bestimmtes noch nicht bekannt.

B. Lachowicz (1) nannte *Dichlorphenanthron* eine Verbindung $\overline{CO-C_6H_4-C_6H_4-CCl_2}$, welche aus *Phenanthrenchinon* und *Phosphorpentachlorid*, am besten bei Gegenwart von Benzol, entsteht. Aus Chloroform krystallisirt sie in hellgelben rhombischen Prismen, die sich bei 140° bräunen und bei 165° schmelzen; sie ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkohol wird sie in einen Körper verwandelt, der sich in rothen Krusten absetzt; gegen Alkalien verhält sie sich wie Phenanthrenchinon; wie dieses giebt sie mit alkoholischem Kali eine beim Schütteln fluorescirende Lösung, welche schliefslich Diphensäure $C_{12}H_8(CO_2H_2)$ enthält. In Eisessig gelöst mit Eisen behandelt, wird Dichlorphenanthron zuerst zu *Monochlorphenanthron* $\overline{CO-C_{12}H_8-CHCl}$, dann zu *Phenanthron* selbst, $\overline{CO-C_{12}H_8-CH_2}$ reducirt. Die Monochlorverbindung krystallisirt aus Eisessig in gelben Prismen, die bei 122 bis 123° schmelzen und sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen; von caustischen Alkalien wird die Verbindung gelöst, doch nicht verändert; gegen alkoholisches Ammoniak ist sie indifferent. Durch Salpetersäure entsteht aus ihr *Mononitrophenanthrenchinon* (Schmelzpunkt 281 bis 282°). — *Phenanthron* krystallisirt, am besten aus Propyl- oder Butylbromid, in braunrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 148 bis 149°. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst. Ebenso wie die Monochlorverbindung

(1) J. pr. Chem. [2] 28, 168; vorläufige Mitth. : Ber. 1883, 330.

fluorescirt es in alkoholischer Lösung nicht mehr und verbindet sich nicht mit Disulfiten. — Mit *Phosphortrichlorid* liefert *Phenanthrenchinon* eine phosphor- und chlorhaltige Substanz.

G. Goldschmiedt (1) berichtigte und erweiterte frühere Angaben über *Pyrenchinon* (2). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, besitzt es in der That die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2$; es zeigt dann ein Haufwerk gelber und rother Nadeln; es ist sehr schwer löslich, am leichtesten noch in Xylol und in Eisessig; beim Schmelzen zersetzt es sich. Durch Destillation über Zink, Natronkalk oder Aetzkalk wird es zu Pyren reducirt; in der Kalischmelze liefert es eine Säure und *Pyrenhydrochinon* $C_{16}H_{10}O_2$, ein hellgelbes Pulver, dessen alkoholische Lösung stark blau fluorescirt. Das Hydrochinon oxydirt sich ungemein leicht zu Pyrenchinon. *Diacetylpyrenhydrochinon* $C_{16}H_8O_2[C_2H_3O]_2$ ist ein gelbliches glitzerndes Pulver, welches bei 166 bis 167° schmilzt. — *Dibrompyrenchinon* $C_{16}H_6Br_2O_2$ wird als chocoladefarbenes Pulver vom Schmelzpunkt 310° erhalten; aus seinen Eisessig-Mutterlaugen scheidet sich *Tribrompyrenchinon* $C_{16}H_5Br_3O_2$ als rothes, undeutlich krystallinisches Pulver ab. — Die Producte, welche aus Pyrenchinon durch Salpetersäure entstehen, sind noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. — Durch Zinkstaub und Ammoniak wird Pyrenchinon zu Pyrenhydrochinon reducirt. — Die in kohlensaurem Natron löslichen Substanzen, welche sich neben Pyrenchinon bei der Oxydation von Pyren bilden, konnte Goldschmiedt in reinem Zustande nicht erhalten.

Säuren der Fettreihe.

W. Poetsch (3) untersuchte, im Anschlufs an die Arbeiten von Geuther und Frölich (4), die Producte der Einwirkung

(1) Monatsh. Chem. **4**, 309; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **87**, 747. — (2) JB. f. 1870, 575; f. 1873, 502; f. 1874, 546; f. 1877, 390; f. 1881, 1251. — (3) Ann. Chem. **218**, 56. — (4) JB. f. 1880, 748.

von *Kohlenoxyd* auf ein auf 180° erhitztes trockenes Gemisch von *Natriumisoamylat* und *Natriumacetat.* Dieselben bestehen theils aus Ketonen, theils aus Säuren. Unter den ersteren wurde nachgewiesen ein Keton $C_8H_{16}O$, wahrscheinlich *Hexylmethylketon*, entstanden durch Wechselwirkung von Natriumisoamylacetat und Natriumacetat ($C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_8H_{16}O + Na_2CO_3$), welches bei 202 bis 204° (corrigirt 208 bis 210°) siedete und bei 15° das spec. Gewicht 0,8430 hatte, und ein Keton $C_{18}H_{26}O$, das zwischen 300 und 320° siedete und das spec. Gewicht 0,887 bei 15° besafs. Von Säuren wurden aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil isolirt Valériansäure, Isoamylessigsäure oder Isoönanthylsäure, aufserdem ein höher siedendes Gemisch und Ameisensäure; von nicht mit Wasserdampf flüchtigen eine Säure $C_9H_{16}O_3$ und $C_{11}H_{18}O_4$ (?) Die *Isoamylessigsäure* $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, wahrscheinlich identisch mit der Isönanthylsäure von Grimshaw (1), ist eine farblose, bei 216,5 bis 218° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9260 bei 15°. Ihr *Methyläther* $C_7H_{13}O_2(CH_3)$ ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 166 bis 167,5° (corr.) und dem spec. Gewicht 0,8840 bei 15°, der *Aethyläther* $C_7H_{13}O_2(C_2H_5)$, ebenfalls angenehm riechend, siedet bei 181,5 bis 182,5° (corr.) und hat bei 15° das spec. Gewicht 0,8720. Das *Natriumsalz* $C_7H_{13}O_2Na . H_2O$ ist eine körnig-krystallinische Masse. Das *Calciumsalz*, lufttrocken $2 (C_7H_{13}O_2)_2 Ca . 7 H_2O$ bildet feine weifse, seidenartig glänzende Nadeln, welche das Wasser gröfstentheils über Schwefelsäure oder bei 100°, vollständig bei 160° verlieren (2). — Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden zunächst in den Methyläther verwandelt und aus diesem durch fractionirte Destillation ein bei etwa 250° constant siedender Antheil von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3(CH_3)$ isolirt. Derselbe wurde durch Kochen mit Kalkmilch verseift. Das aus dem Calcium-

(1) JB. f. 1873, 611. — (2) Bezüglich der Abweichung im Wassergehalt von dem Calciumsalze Grimshaw's weist Poetsch auf die geringe Menge (0,0625 g) des von Grimshaw analysirten Salzes hin.

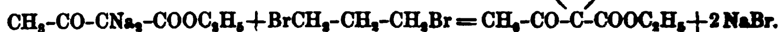
salze dargestellte *Natriumsalz* entsprach, bei 100° getrocknet, der Formel $C_9H_{14}O_3Na_2 . 8H_2O$; die daraus isolirte Säure $C_9H_{16}O_3$ bildete eine gelbe zähe Flüssigkeit von stark saurer Reaction. Da die Säure zweibasisch ist, so wird ihr die Constitution einer *Oxyäthenylisönanthylsäure* (Oxyäthenyl = $CH_2{=}C{-}OH$) zugeschrieben und ihre Bildung durch die Gleichung $C_7H_{13}NaO_2$ + $C_2H_3NaO_2$ = $C_9H_{14}Na_2O_3$ + H_2O erklärt. — In dem zwischen 240 und 300° siedenden Säuregemisch hatten sich krystallinische Gebilde ausgeschieden; durch Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Aether und niedrig siedendem Ligroïn wurden weiſse, bei 139° schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse annähernd zur Formel $C_{11}H_{18}O_4$ (= Dioxyäthenylisönanthylsäure) führte.

W. H. Perkin jun. (1) hat durch Einwirkung von *Trimethylenbromid* und *Natriumäthylat* auf *Acetessigäther*, *Benzoylessigäther* und *Malonsäureäther* Verbindungen erhalten, in denen Er einen ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkern $(CH_2)_4$, das *Tetramethylen* (2) und ebenso durch Einwirkung von *Aethylenbromid* und *Natriumäthylat* auf Acetessigäther und Benzoylessigäther solche, in denen Er den Trimethylenring $(CH_2)_3$ annimmt. Die Ausführung der betreffenden Reactionen geschah im Allgemeinen genau nach Art der bekannten Synthesen aus Acetessigäther resp. Malonsäureäther und zwar erwies es sich als zweckmäſsig, beim Malonsäureäther sogleich die zwei Atomen entsprechende Quantität Natrium anzuwenden, während man bei den Versuchen mit Acetessigäther und Benzoylessigäther die Reaction in zwei Phasen verlaufen, d. h. zunächst ein Atom Natrium, in Alkohol gelöst, einwirken lieſs und die Lösung des zweiten erst nach Eintritt neutraler Reaction hinzufügte; jedoch wurde auch im letzteren Falle das anzuwendende Trimethylenbromid resp. Aethylenbromid von vornherein in der ganzen berechneten Menge zugefügt. 1. Aus *Trimethylenbromid* und

(1) Ber. 1883, 208, 1787, 2136. — (2) Vgl. die Tetrylendicarbonsäure von Markownikoff und Krestownikoff, JB. f. 1881, 745.

Acetessigäther wird als Endproduct der Reaction *Acetyltetramethylencarbonsäureäther* erhalten nach der Gleichung :



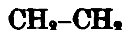


Derselbe bildet eine, bei 223 bis 225° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte der Formel $C_9H_{14}O_3$ annähernd entsprach. Durch fünf Minuten langes Kochen mit überschüssiger concentrirter Lösung von Natriumäthylat wird er verseift unter Bildung der *Acetyltetramethylencarbonsäure* CH_3–CO–C(C_3H_6)–COOH, welche beim Ansäuern der von unzersetztem Aether befreiten alkalischen Lösung als krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Durch Fällung ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz* $C_7H_9O_3Ag$ erhalten, welches mit Jodäthyl den ursprünglichen Aether regenerirte. Die Säure ist gegen Alkalien sehr beständig (sie blieb bei zweistündigem Erhitzen mit höchst concentrirtem alkoholischem Kali auf 150 bis 160° gröfsentheils unverändert), zersetzt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure und brennbare Gase und zerfällt beim Erhitzen für sich zwischen 130 und 180° in Kohlensäure und *Acetyltetramethylen* CH_3CO–C(C_3H_6)H, eine leicht bewegliche, campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 109 bis 110°. 2. Aus Trimethylenbromid, *Benzoylessigäther* (1) und Natriumäthylat wird *Benzoyltetramethylencarbonsäureäther* C_6H_5–CO–C(C_3H_6)–$COOC_2H_5$ als anfänglich ölige, über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrende Substanz erhalten. Die mit Aether vorsichtig gewaschene Verbindung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung in grofsen farblosen Prismen, die bei 59 bis 60° schmelzen, bei höherer Temperatur fast unzersetzt destilliren und in den meisten Lösungsmitteln sich sehr leicht lösen. Durch mehrtägiges Stehen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge wird sie verseift. Die freie *Benzoyltetramethylencarbonsäure* C_6H_5–CO–C(C_3H_6)COOH scheidet sich aus ätherischer Lösung in

(1) Baeyer, JB. f. 1882, 950; dieser JB. weiter unten.

schönen Krystallen aus, welche bei 142 bis 144° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmelzen und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_{12}H_{11}O_3Ag$. Durch Erhitzen der Säure bei 210° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, Destillation des Rückstandes und weitere Reinigung des bei 245 bis 270° aufgefangenen Destillates wurde *Benzoyltetramethylen* $C_6H_5-CO-CH(C_3H_6)$ als farbloses, nach Acetophenon riechendes Oel vom Siedepunkt 258 bis 260° erhalten. In ätherischer Lösung nimmt dasselbe kein Brom auf; in Eisessig verschwindet die durch Brom bewirkte Färbung beim Erwärmen unter Bildung öliger Substitutionsproducte. 3. Weniger glatt verläuft die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther, indem beim Destilliren des Productes oberhalb 235° ein beträchtlicher Rückstand bleibt, während durch Fractioniren des bei 190 bis 235° aufgefangenen Destillates *Tetramethylendicarbonsäureäther* $C(C_3H_6)(COOC_2H_5)_2$ als campherartig riechendes Oel vom Siedepunkt 223 bis 225° erhalten wird. Mit concentrirter alkoholischer Kalilösung erhitzt sich dasselbe bis zum Sieden. Die aus dem Verseifungsproduct abgeschiedene *Tetramethylendicarbonsäure* $C(C_3H_6)(COOH)_2$ ist anfangs ölig, erstarrt aber über Schwefelsäure allmählich krystallinisch. Sie krystallisirt aus Aether oder Benzol in glänzenden Prismen, schmilzt bei 154 bis 156° unter Kohlensäureentwicklung und löst sich sehr leicht in Wasser, Aether und Benzol, kaum in Chloroform und Ligroïn. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen farblosen Nadeln; aus seiner Lösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* $C_6H_6O_4Ag_2$. Durch Erhitzen der Säure auf 210° wird *Tetramethylenmonocarbonsäure* $CH(C_3H_6)COOH$ als farbloses, bei 193 bis 195° siedendes Oel erhalten, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löst. Das *Silbersalz* derselben $C_5H_7O_2Ag$ ist ein schwer löslicher weiſser Niederschlag, das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca$ krystallisirt aus der syrupartigen Lösung in äuſserst leicht löslichen Nadeln. — Die vorstehend beschriebenen Trimethylenderivate sind durchaus verschieden von den isomeren Allylderivaten. Letztere besitzen

andere Schmelz- und Siedepunkte, sind gegen Alkalien unbeständig und bilden mit Brom sehr leicht Additionsproducte. 4. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther



wird *Acetyltrimethylencarbonsäureäther* $CH_3-CO-C(CH_2-CH_2)-COOC_2H_5$ als farbloses Oel vom Siedepunkt 197 bis 200° (1) erhalten (die Dampfdichte stimmte annähernd zur Formel $C_8H_{12}O_3$), doch entstehen gleichzeitig viele hochsiedende Körper. Die freie *Acetyltrimethylencarbonsäure* $CH_3-CO-C(C_2H_4)COOH$ bildet ein sehr dickes Oel, welches beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Kohlensäure entwickelt. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat wurde das *Silbersalz* $C_6H_7O_3Ag$ dargestellt, welches sich in heifsem Wasser ziemlich leicht löst und beim Verdunsten in charakteristischen Warzen krystallisirt. — 5. Der durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigäther und Natriumäthylat entstehende Aether konnte nicht rein erhalten werden und wurde daher sogleich verseift. Die *Benzoyltrimethylencarbonsäure* $C_6H_5-CO-C(C_2H_4)-COOH$ krystallisirt aus Aether in grofsen, schönen, monoklinen Krystallen, die bei 148 bis 149° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Aus ihren alkalischen Lösungen wird sie beim Ansäuern als glänzend krystallinische Masse abgeschieden. Das *Silbersalz* $C_{11}H_9O_3Ag$, ein aus dem Ammoniaksalz durch Silbernitrat gefällter flockiger Niederschlag gab, mit Jodäthyl zersetzt, den Aethyläther $C_{11}H_9O_3C_2H_5$ als fast farbloses, bei 280 bis 283° siedendes Oel. Durch anhaltendes Erhitzen der Säure auf 200° und Fractioniren des Rückstandes wurde eine der Berechnung nahe kommende Quantität *Benzoyltrimethylen* $C_6H_5-CO-CH=(-CH_2-CH_2-)$ als farbloses, bei 239 bis 239,5° siedendes Oel von angenehmem, an Benzoyltetramethylen erinnerndem Geruch gewonnen, dessen Zusammensetzung durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wurde.

(1) An einer anderen Stelle wird der Siedepunkt zu 193 bis 195° angegeben.

Nach C. A. Bischoff (1) läfst sich der *Natriumchlormalonsäureäther* aus der alkoholischen Lösung durch Ligroïn in festem Zustand abscheiden. Er fand ferner, dafs sich *Acetylentetracarbonsäureäther* (2) auch durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf in Aether suspendirten Natriummalonsäureäther bildet. Durch Anwendung derselben Reaction auf Natriumäthenyltricarbonsäureäther gelangte Emmert zum Aether der sechsbasischen *Butonhexacarbonsäure* : $2Na-C\equiv[-CH_2-COOC_2H_5, (-COOC_2H_5)_2]+2J = 2NaJ + CH_2(COOC_2H_5)-C(COOC_2H_5)_2-C(COOC_2H_5)_2-CH_2(COOC_2H_5)$, einer schön krystallisirenden Substanz vom Schmelzpunkt 56°.

A. Hantzsch (3) reservirt Sich, mit Bezug auf eine Untersuchung von R. Schiff und J. Puliti (4) über „Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die Pyridingruppe", die Untersuchung der von Ihm (5) aufgefundenen *Synthese* von *Pyridinderivaten* mittelst *Acetessigäther*.

J. Schulze (6) hat sich mit der praktischen Darstellungsweise von *Acetamid* und anderen *Amiden* beschäftigt. Beim Erhitzen von Ammoniumacetat oder eines Gemisches von Natriumacetat und Chlorammonium entweicht zuerst viel Ammoniak und dann geht als Hauptproduct *saures Ammoniumacetat* über, welches bei 145° fast unzersetzt siedet. Trotzdem wurden durch Destillation von Ammoniumacetat (20 g) mit Essigsäureanhydrid (26 g) (wobei sich saures Ammoniumacetat bilden mufs *S.*) 12 g bei 218° siedendes Acetamid und durch Rectification des bei 150 bis 215° siedenden Antheils noch 2,4 g, im Ganzen also 96 Proc. der berechneten Menge gewonnen. Für die Darstellung gröfserer Mengen ist aber noch geeigneter die Erhitzung der Essigsäure resp. anderer Fettsäuren mit *Rhodanammonium*, wobei eine viel gröfsere Ausbeute als mit Rhodankalium (7) erhalten wird und zwar die beste (91,5 Proc. der berechneten),

(1) Ber. 1888, 1045. — (2) JB. f. 1880, 786. — (3) Ber. 1888, 1952. — (4) Daselbst, 1607; dieser JB. S. 671. — (5) JB. f. 1882, 491. — (6) J. pr. Chem. [2] 27, 512. — (7) Letts, JB. f. 1872, 682; vgl. Nencki und Leppert, JB. f. 1873, 296 und Kekulé, daselbst, S. 733.

wenn 1 Mol. Rhodanammonium mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig drei bis vier Tage in gelindem Sieden erhalten wird; dabei muſs der Rückfluſskühler kurz und senkrecht gestellt sein, damit der entstehende Schwefelkohlenstoff leicht entweichen kann. Bei der nach der Gleichung $CNSNH_4 + 2C_2H_3O{-}OH = 2C_2H_3O{-}NH_2 + COS + H_2O$ verlaufenden Reaction entweicht anfangs Kohlenoxysulfid neben Schwefelkohlenstoff, später Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand, in welchem nach 90 Stunden die Rhodanreaction im Verschwinden war, enthielt etwas Schwefel gelöst, auch fanden sich geringe Mengen desselben in einem während des dritten Tages im Kühler angesetzten Anfluges von carbamins. und thiocarbamins. Ammoniak. Das Acetamid wird durch Destillation des Rückstandes gewonnen. — Wasserfreie *Ameisensäure* wirkt viel heftiger auf Rhodanammonium ein; unter Abscheidung eines gelben Körpers (Persulfocyansäure?) entweichen Blausäure und Kohlenoxysulfid, später Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; nach zweitägiger Erhitzung destillirt gab das Reactionsproduct 84 Proc. der berechneten Menge *Formamid*. Dieselbe Ausbeute wurde unter ruhigerer Einwirkung bei Anwendung von 74procentiger Ameisensäure (66 g auf 32 g Rhodanammonium) erhalten. Auch die Darstellung des *Propionamids* wurde mit gleichem Erfolg versucht.

Trägt man nach H. Gal (1) *Acetamid* oder *Butyramid* in eine ätherische Lösung von *Zinkäthyl* ein, so entweicht Aethan resp. Butan, während ein weiſser Niederschlag von *Zinkacetamid*, resp. *Zinkbutyramid* sich ausscheidet. Wasser zersetzt diese Verbindungen in die betreffenden Amide und Zinkhydroxyd. *Benzamid* verhält sich ebenso. Harnstoff giebt in derselben Weise *Zinkcarbamid* CON_2H_2Zn, Oxamid erst beim Erwärmen *Zinkoxamid* $C_2O_2N_2H_2Zn$.

O. Wallach und M. Wüsten (2) haben nach der früher (3) beschriebenen Methode zur Darstellung von *Isothiamiden Aethyl-*

(1) Compt. rend. **96**, 1315; Bull. soc. chim. [2] **39**, 647. — (2) Ber. 1883, 144. — (3) Wallach, JB. f. 1878, 328; Wallach und Bleibtreu, Ber. 1879, 1061.

isothioformanilid $CH(SC_2H_5)=NH(C_6H_5)$ gewonnen. Das hierzu erforderliche *Formanilid* bereiten Sie, indem Sie eine Lösung von ameisens. Anilin durch Erwärmen im Wasserbade unter stark vermindertem Druck möglichst vom Wasser befreien, sodann unter gewöhnlichem Druck auf freiem Feuer erhitzen, bis ein in den fortgehenden Dämpfen befindliches Thermometer 250° zeigt, und den Rückstand noch warm in eine Schale ausgießen, in der das Formanilid alsbald erstarrt. Mittelst Phosphorsulfid wurde es in *Thioformanilid* übergeführt, dieses mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylbromid erhitzt, nach der Abscheidung des Bromnatriums der Alkohol abdestillirt und der mit Wasser versetzte Rückstand mit Aether ausgezogen. Das so erhaltene *Aethylisothioformanilid* ist ein schweres, unangenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 230 bis 240°. Durch Schütteln desselben mit 1 Mol. verdünnter Salzsäure wurden nur geringe Mengen eines leichten, wie Thiacetsäureäther riechenden Oeles (Thioameisenäther $HCOSC_2H_5$?) erhalten ($R-C(SR)=NR + H_2O = R-COSR + NH_2R$). Bei anderen Operationen wurde an Stelle des Aethylisothioformanilids *Diphenylformamidin* $CH(NHC_6H_5)=NC_6H_5$ erhalten, dessen Entstehung Dieselben auf die Bildung von Anilin durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf das zuerst entstandene Isothioamid (vgl. obige allgemeine Gleichung) und die bekannte Einwirkung der Amine auf Isothioamide zurückführen : $CH(SC_2H_5)=NC_6H_5 + NH_2C_6H_5 = CH(NHC_6H_5)=NC_6H_5 + SHC_2H_5$. — *Aethylisothiacet-o-toluidid* $CH_3-C(SC_2H_5)=N-C_6H_4-CH_3$ wird durch Behandlung des bei 67 bis 68° schmelzenden Thiacet-o-toluidids (1) mit Natriumäthylat und Bromäthyl als schwach gelbliche, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 261 bis 262° gewonnen, ebenso *Aethylisothiacet-p-toluidid* aus dem bei 130 bis 132° schmelzenden Thiacet-p-toluidid (1) als Flüssigkeit vom Siedepunkt 271 bis 273°. Durch Behandlung beider Thioamide mit o- und p-Toluidin entstanden folgende isomere Amidine : 1) *p-p-Ditolylacetamidin* $CH_3-C(NHC_7H_{7(p)})$

(1) JB. f. 1880, 758.

$NC_7H_{7(p)}$ vom Schmelzpunkt 120° (1); 2) *o-p-Ditolylamidin* $CH_3-C(NHC_7H_{7(o)})NC_7H_{7(p)}$ vom Schmelzpunkt 140°; 3) *p-o-Ditolylamidin* $CH_3C(NHC_7H_{7(p)})NC_7H_{7(o)}$ vom Schmelzpunkt 142 bis 143°; 4) *o-o-Ditolylamidin* $CH_3C(NHC_7H_{7(o)})NC_7H_{7(o)}$ vom Schmelzpunkt 136°. Der früher (1) für die letzte Base gefundene Schmelzpunkt (69°) erwies sich als Folge einer Verunreinigung, welche durch Ueberführung ins Platinsalz entfernt werden konnte. Ebenso besafs die nach Hofmann's Methode dargestellte Base den Schmelzpunkt 136°.

C. A. Bischoff (2) berichtet „vorläufig" über das Verhalten von *Anilin* gegen *halogensubstituirte Fettsäuren* (3). Erhitzt man gleiche Mol. Anilin und *Chloressigäther* langsam am Rückflufskühler bis über den Siedepunkt des salzs. Anilins, so lösen sich zuerst die in der Kälte entstandenen Krystalle des Phenylglycinäthyläthers auf, später geräth die Masse ins Sieden; destillirt man ab, so geht unangegriffener Chloressigäther, Salzsäure, Wasser und salzs. Anilin über, das zurückbleibende röthliche Oel erstarrt zu einem spröden Glase von der Zusammensetzung C_8H_9NO, welches bei 67 bis 70° erweicht. Der Körper, welcher vorläufig *Dihydrooxindol* genannt wird, ist in Aceton und heifsem Alkohol leicht löslich und scheidet sich stets amorph ab. Ueber 300° erhitzt liefert er ein hellgelbes öliges Destillat, aus welchem sich alsbald Krystalle abscheiden. Noch leichter werden diese durch Destillation im Vacuum erhalten; sie schmelzen bei 252 bis 253°, lösen sich leicht in Aceton, nicht in heifsem Alkohol. Das Verhalten des Dihydrooxindols gegen concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, alkoholische Kalilösung, Acetylchlorid und Jodwasserstoffsäure übergehen wir, da die Producte noch näherer Untersuchung bedürfen. — Die Einwirkung von *α-Brompropionsäureäther* auf Anilin verläuft ganz analog; bei dem *β-Chlor-α-hydroxypropionsäureäther* mufs die Temperatur variirt werden.

(1) JB. f. 1882, 808. — (2) Ber. 1883, 1040. — (3) Vgl. P. Meyer, JB. f. 1875, 731; f. 1877, 694.

A. Müller (1) machte Mittheilung über einige *Isonitrososäuren*. Durch $1^1/_2$ tägiges Stehenlassen einer Lösung von *lävulins. Natrium* mit der berechneten Menge alkalischer Hydroxylaminlösung, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether wurde schön krystallisirte *γ-Isonitrosovaleriansäure* $CH_3-C(=NOH)-CH_2-CH_2-COOH$ erhalten. Sie schmilzt bei 95 bis 96°, ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Aether. Das *Baryumsalz* $(C_5H_8NO_3)_2Ba . 2 H_2O$, mittelst Baryumcarbonat dargestellt, ist weiſs, krystallinisch und zersetzt sich schon in gelinder Wärme. Das *Silbersalz* $C_5H_8NO_3Ag$ fällt aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als weiſser, am Licht sich schwärzender Niederschlag. Der aus demselben mit Hülfe von Aethyljodid dargestellte *Aethyläther* $C_5H_8NO_3-C_2H_5$ ist ein unzersetzt destillirbares, angenehm riechendes Oel. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf γ-Isonitrosovaleriansäure, durch Zinn und Salzsäure wurde sie in Lävulinsäure übergeführt, wahrscheinlich durch die Wirkung der Salzsäure, welche die Säure beim Kochen in Lävulinsäure und Hydroxylamin spaltet. — *Phenylglyoxylsäure*, in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin behandelt, liefert *Isonitrosophenylessigsäure* $C_6H_5-C(=NOH)-COOH$ als weiſse mikrokrystallinische Masse vom Schmelzpunkt 127 bis 128°, ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6NO_3)_2Br . 1^1/_2 H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heiſsem in schönen seideglänzenden Nadeln, die sich schon in gelinder Wärme zersetzen. Das *Kaliumsalz* $C_8H_6NO_3K . H_2O$ ist krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_8H_6NO_3Ag$. Durch Zinn und Salzsäure wird die Isonitrosophenylessigsäure in *Phenylamidoessigsäure* $C_6H_5-CH(NH_2)-COOH$ neben etwas Ammoniak und Benzoësäure übergeführt. — Benzoylcyanid giebt mit Hydroxylamin reine *Dibenzhydroxamsäure* vom Schmelzpunkt 153°, verhält sich also wie Benzoylchlorid.

(1) Ber. 1883, 1617.

A. Fürth (1) hat einige weitere (S. 1023) *Isonitrososäuren* dargestellt. *α-Isonitrosovaleriansäure* $CH_3-CH_2-CH_2-C(NOH)COOH$ wurde durch Behandlung von Propylacetessigäther mit alkoholischer Natronlösung und Natriumnitrit genau in der von Wleugel (2) für die Gewinnung der Isonitrosobuttersäure beschriebenen Weise behandelt. Sie krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 143 bis 144,5° unter totaler Zersetzung schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwieriger in Ligroïn und Wasser. Das *Silbersalz* $C_5H_8NO_3Ag$ fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als weifser Niederschlag, das *Baryumsalz* entspricht, scharf (?) getrocknet, der Formel $(C_5H_8NO_3)_2Ba$. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure scheint *α-Amidovaleriansäure* (Schmelzpunkt 237 bis 240°) neben *Nitrosopropylaceton* zu entstehen. — Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf *o-* und *p-Aldehydosalicylsäure* werden entsprechende Isonitrososäuren (Aldoximsäuren) erhalten. *o-Aldoximsalicylsäure* $C_6H_3[OH, CH(NOH), COOH]$ bildet schwach gelbliche, in siedendem Wasser ziemlich leicht lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 193°, *p-Aldoximsalicylsäure* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in kochendem Wasser bedeutend schwerer löslich und schmilzt bei 179°.

A. Müller (3) hat beobachtet, dafs die *Aether* der *Isonitrososäuren* im Stande sind, noch ein zweites Wasserstoffatom (jedenfalls das der Gruppe NOH) gegen Alkoholradicale auszutauschen. *Isonitrosophenylessigsäuremethyläther* $C_6H_5-C(NOH)-COOCH_3$ wurde aus dem Silbersalz (4) durch Jodmethyl erhalten; er krystallisirt aus kochendem Wasser in seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, die sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien lösen. Wird dieser Aether mit Natriumäthylat und Jodmethyl einige Stunden erwärmt, der Alkohol und das überschüssige Jodid abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich der *Isonitrosophenylessigsäuredimethyläther* $C_6H_5-C(NOCH_3)-COOCH_3$

(1) Ber. 1883, 2180. — (2) JB. f. 1882, 833. — (3) Ber. 1883, 1906. — (4) Dieser JB. S. 1023.

als ein braunes wohlriechendes Oel aus, welches bald erstarrt und nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether mit Thierkohle farblos und schön krystallisirt erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 55 bis 56°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, aber unlöslich in Alkalien. Keiner der beiden Aether ist unzersetzt destillirbar.

B. Lach (1) prüfte das Verhalten des *Hydroxylamins* gegen *Säureanhydride*, *Lactone*, *ungesättigte Säuren*, *hydroxylirte Aldehyde* und *Thioaldehyde*. *Phtalsäureanhydrid*, in Alkohol gelöst, wurde mit salzs. Hydroxylamin und kohlens. Natron versetzt. Nur in möglichst concentrirter Lösung und in gelinder Wärme trat Reaction ein, unter Bildung von *Phtalylhydroxamsäure* ($C_8H_4O_3 + NH_2OH = H_2O + C_8H_5NO_3$), welche nach dem Ansäuern durch Aether ausgezogen wird. *Camphersäureanhydrid* gab, in derselben Weise behandelt, ein stickstoffhaltiges harzartiges Product, das später krystallinisch erstarrte. Auf *Isocaprolacton* und *Phtalid* blieb Hydroxylamin ohne Einwirkung, ebenso auf *Phtalylessigsäure*, *Oelsäure* und *Stearolsäure*. Auf Salicylaldehyd wirkt eine alkalische Hydroxaminlösung energisch, so dafs gekühlt werden mufs, unter Bildung von *Salicylaldoxim* $C_6H_4(OH)CH(NOH)$, welches nach schwachem Ansäuern und partiellem Verjagen des Alkohols mit Aether ausgezogen, abgeprefst und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt wird. Es schmilzt bei 57°, ist nicht unzersetzt destillirbar, nicht löslich in Ligroïn, wenig in kaltem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnter Salzsäure; beim Erwärmen mit letzterer tritt rasch Zersetzung in die Componenten ein. *Salzs. Salicylaldoxim* $C_7H_7NO_2 . HCl$ fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Aldoxims als weifse hygroskopische Masse aus, die durch Wasser, in dem sie sich löst, in ihre Bestandtheile gespalten wird. Das *Natriumsalz* des *Salicylaldoxims* $C_6H_4(ONa)CH(NONa) . 3H_2O$ erhält man durch Kochen einer Lösung von Natrium (0,33 g) in absolutem Alkohol (7 ccm) mit dem Aldoxim (2 g) am Rückflufskühler

(1) Ber. 1883, 1780.

als gelbe, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehende Masse, die sich an der Luft rasch violett färbt und zersetzt; die Lösung desselben giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat eine weifse, mit Kobaltnitrat eine braune, mit Eisenchlorid eine braunviolette Fällung. Der *Methyläther* $C_6H_4(OCH_3)CH(NOCH_3)$, durch Erwärmen des Aldoxims mit Natriumäthylat und Jodmethyl am Rückflufskühler dargestellt und der analog erhaltene *Aethyläther* sind gelbliche, aromatisch riechende Oele. Durch längeres Kochen des Aldoxims mit Essigsäureanhydrid und Abdestilliren wird ein bei 252° siedendes, aromatisch riechendes Oel erhalten. *γ-Oxybenzaldoxim*, in derselben Weise dargestellt, bildet weifse geruchlose Nädelchen vom Schmelzpunkt 65°. Das *Natriumsalz* $C_6H_4(ONa)CH(NONa) . 3 H_2O$ ist luftbeständiger (als das isomere ?). Auf *Vanillin* reagirt Hydroxylamin unter Bildung eines angenehm riechenden Aldoxims $C_6H_3(OH, OCH_3)CH(NOH)$ vom Schmelzpunkt 117°, auf Resorcylaldehyd und -dialdehyd ebenfalls unter Bildung stickstoffreicher Producte. *Thiobenzaldehyd* lieferte mit Hydroxylamin bei mäfsiger Wärme das *Benzaldoxim* Petraczek's (1) : $C_6H_5\text{-}CSH + NH_2OH = H_2S + C_6H_5\text{-}CH(NOH)$. Auf *Duplothiaceton* (Wislicenus (2)) ist Hydroxylamin ohne Wirkung.

G. Körner und A. Menozzi (3) fanden, dafs eine Anzahl von Ihnen darauf geprüfter *Amidosäuren*, wie Leucin, Glycocoll, α-Alanin, sich gegen Jodmethyl und Kalihydrat wie Tyrosin (4) verhalten, d. h. Kaliumsalze der entsprechenden Trimethyljodide geben. Am genauesten wurde das Verhalten des „natürlichen" (aus Caseïn dargestellten) *Leucins* untersucht. Dasselbe (1 Mol.) reagirt mit 3 Mol. Jodmethyl und 3 Mol. Kalihydrat unter Erwärmung und Bildung einer neutralen, leicht gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wird zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das *Kaliumsalz des Trimethylleucinjodids* $C_5H_{10}(COOH)N(CH_3)_3J$ auszieht und beim Erkalten in Flocken feiner weifser Nadeln abscheidet. Dasselbe

(1) JB. f. 1882, 743. — (2) JB. f. 1869, 514. — (3) Gazz. chim. ital. **13**, 350. — (4) JB. f. 1881, 823.

ist äufserst hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich; über 250° erhitzt entwickelt es Trimethylamin. Wird die mäfsig verdünnte Lösung mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt, so fällt ein Oel aus, welches nach einiger Zeit in gut entwickelte, grün metallisch glänzende Krystalle des *Trimethylleucinperjodids* übergeht. Durch Behandlung desselben unter Wasser mit Schwefelwasserstoff wird eine Lösung von *Trimethylleucinjodid* oder *jodwasserstoffs. Leucinbetaïn* $C_5H_{10}[N(CH_3)_3J]COOH$ erhalten; eingedampft und aus Alkohol krystallisirt bildet dasselbe sternförmig vereinigte Prismen, die sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Aether lösen und bei 191° unter Zersetzung schmelzen. Durch Behandlung desselben mit Chlorsilber wird das entsprechende *Chlorid* und aus diesem das *Golddoppelsalz* $C_6H_{11}O_2N(CH_3)_3Cl . AuCl_3$ und das *Platindoppelsalz* $[C_6H_{11}O_2N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4 . H_2O$ erhalten. Ersteres ist gelb, krystallisirbar, in kaltem Wasser sehr wenig löslich und schmilzt bei 163°. Letzteres ist orangegelb, gut krystallisirbar, leicht löslich in warmem, wenig in kaltem Wasser. Das *Leucinbetaïnhydrat*, aus dem Jodid durch Silberoxyd dargestellt, ist eine stark alkalische Flüssigkeit. Wird dieselbe, zuletzt im Oelbade von 120 bis 130° destillirt, so entwickeln sich grofse Mengen Trimethylamin. Der Rückstand, in Wasser aufgenommen, scheidet beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine ölige, stechend riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure $C_6H_{10}O_2$ ab, welche von Pyroterebinsäure bestimmt verschieden, aber auch mit Hydrosorbinsäure nicht identisch ist. Sie siedet unter 26 mm Druck bei 124 bis 127°. Ihr *Calcium-*, *Baryum-* und *Zinksalz* ist in Wasser sehr löslich (das *Calciumsalz* in kaltem mehr als in warmem), schwierig krystallisirbar; charakteristisch ist das *Cadmiumsalz*, welches in schönen, langen, sternförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Die Säure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Neben ihr bilden sich kleine Mengen *Leucinsäure*, deren *Zinksalz* nur aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser, aus Wasser dagegen mit 2 H_2O krystallisirt. Aus synthetischem Leucin (aus Isovaleraldehyd) wurden ganz

ähnliche, aber mit den obigen nicht identische Verbindungen gewonnen.

R. Fittig (1) theilt mit, dafs die Umwandlung ungesättigter Säuren in *Lactone* meistens ganz glatt durch kurzes Erwärmen mit einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser erfolgt. So wurde Phenylbutyrolacton aus Isophenylcrotonsäure, Caprolacton aus Hydrosorbinsäure, Terebinsäure aus Teraconsäure erhalten. Bei längerem Kochen mit der verdünnten Säure gehen aber die Lactone in Säuren von gleicher Zusammensetzung aber höherem Molekulargewicht über, so das Phenylbutyrolacton in eine krystallisirbare zweibasische Säure $C_{20}H_{20}O_4$. — Derselbe (2) hat gefunden, dafs nicht nur Deltalactone, sondern auch die eigentlichen *Lactone* bei stundenlangem Kochen der sehr verdünnten Lösungen theilweise in die entsprechenden γ-Oxysäuren übergehen. Die Menge der letzteren, welche in Folge der entgegengesetzten Reaction immer eine sehr kleine ist, hängt von der Natur des Lactons ab, derartig, das ein Lacton um so mehr Säure giebt, je kleiner seine Kohlenstoffatomzahl und je einfacher die Bindung derselben ist. Die Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure scheint die besprochene Umwandlung der Lactone zu verhindern.

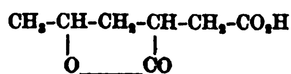
E. Hjelt (3) hat weitere (4) *Lactonsäuren* aus Allyläthenyltricarbonsäure und Allylbernsteinsäure erhalten. *Aethenyltricarbonsäureäther,* durch Einwirkung von Natriumäthylat und Monochloressigäther auf Malonsäureäther dargestellt (5), wurde durch Erwärmen mit Natrium und Allyljodid in *Allyläthenyltricarbonsäureäther* übergeführt, welcher zwischen 280 und 290° (gröfstentheils bei 282 bis 283°) überdestillirte. Derselbe wurde durch Erwärmen mit dem $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge Kalihydrat verseift, das Product mit Salzsäure neutralisirt und in der Wärme mit Chlorcalcium gefällt, die aus dem Calciumsalze in Freiheit gesetzte Säure in Aether aufgenommen, ins Baryum-

(1) Ber. 1883, 373. — (2) Ber. 1883, 373. — (3) Ber. 1883, 333 und 1258; Acta societatis scientiarum Finnicae, Tom. XIV. — (4) JB. f. 1882, 872. — (5) JB. f. 1880, 751; f. 1882, 830.

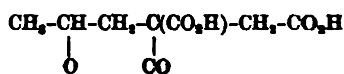
salz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden. Die *Allyläthenyltricarbonsäure* $C_3H_5-C(COOH)_2-CH_2-COOH$ krystallisirt in kleinen langgestreckten Tafeln, welche bei 151° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und bei fortgesetztem Erhitzen auf 150 bis 160° in *Allylbernsteinsäure* übergehen. Aus Wasser wird sie in warzenförmigen Aggregaten erhalten. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die durch Fällung dargestellten Salze des *Calciums*, *Baryums* und *Silbers* enthielten etwas weniger Base, als dem neutralen Salze entspricht. Das *Calciumsalz* ist ein körniges Pulver, das sich viel leichter in kaltem, als in warmem Wasser löst, die beiden anderen bilden dicke Massen. Die *Allylbernsteinsäure* $C_3H_5-CH(COOH)CH_2-COOH$, deren Bildung eben erwähnt wurde, krystallisirt aus Alkohol in kleinen triklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 93 bis 94°. Höher erhitzt giebt sie Wasser ab (dasselbe tritt schon bei der Bildung der Säure auf) und bei 250° destillirt ein farbloses Oel, welches nicht erstarrt und sich in Wasser nicht löst, aber in Berührung damit allmählich in Allylbernsteinsäure zurückgeht, demnach als deren *Anhydrid* anzusehen ist. Die Allylbernsteinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sie ähnelt in ihren Reactionen sehr der Propylbernsteinsäure (1). Das *Calciumsalz* $C_7H_8O_4Ca$ scheidet sich beim Abdampfen seiner Lösung krystallinisch und wasserfrei ab, beim Erkalten löst es sich wieder. Das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich und amorph. Aus einer neutralen Lösung der Säure wird durch Kupfersulfat das neutrale *Kupfersalz* als blaugrüner Niederschlag gefällt, durch Bleiacetat ein *basisches Bleisalz*, durch Silbernitrat ein amorphes *Silbersalz* $C_7H_8O_4Ag_2$. In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich Allylbernsteinsäure nicht leicht, aus der Lösung scheidet sich nichts ab. Wird dieselbe neben Kali und Schwefelsäure verdunstet oder mit Wasser aufgekocht und mehrmals mit Aether extrahirt, so hinterbleibt die mit der Allylbernsteinsäure isomere *Carbocaprolactonsäure* $C_3H_6(\overline{O)-CH(CO})-CH_2COOH$ als ein Oel, welches

(1) Waltz, JB. f. 1882, 884.

bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Säure bei 68 bis 69°. In Aether ist sie sehr schwer, in Wasser leichter löslich. Mit Baryumcarbonat in gelinder Wärme neutralisirt giebt sie das *Baryumsalz* $(C_7H_9O_4)_2Ba$ als glasähnliche, in Alkohol lösliche Masse; mit Barythydrat gekocht dagegen amorphes, in Alkohol unlösliches *oxypropylbernsteins. Baryum* $C_7H_{10}O_5Ba$, aus welchem auch ein entsprechendes *Silbersalz* dargestellt wurde. Die Carbocaprolactonsäure destillirt fast ohne Zersetzung bei ungefähr 260°. Mit Brom verbindet sich die Allylbernsteinsäure in Chloroformlösung zu einem unbeständigen Dibromid, bei dessen Bildung schon Bromwasserstoff auftritt. Beim Verdunsten der Lösung über Kalihydrat hinterbleibt ein Oel, welches mehr Brom enthält als der Formel $C_7H_9BrO_4$ entspricht, so dafs die spontane Bromwasserstoffabspaltung keine vollständige ist. — Allyläthenyltricarbonsäure löst sich schwierig in rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird die Lösung über Kalihydrat verdunstet, so hinterbleiben Krystalle von *Dicarbocaprolactonsäure* $C_3H_6(\overline{O)-C(COOH,\ C}O)-CH_2COOH$. Dieselbe löst sich schwer in Aether, leichter in Wasser und krystallisirt aus letzterem in Pyramiden, welche denen des rhombischen Schwefels gleichen, jedoch nach der mikroskopischen Untersuchung von Wiik triklin sind. Die Säure schmilzt bei 152 bis 153° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung der oben beschriebenen Carbocaprolactonsäure. Ihr *Baryumsalz* $C_8H_8O_6Ba$ wird auf gleiche Art wie das der letzteren Säure als weifses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten; das *Silbersalz* $C_8H_8O_6Ag_2$ wird aus einer mit Ammoniak ein wenig erwärmten Lösung der Säure durch überschüssiges Silbernitrat als feines, lichtbeständiges Pulver gefällt. In Barytwasser löst sich die Säure klar auf, beim Kochen fällt das Baryumsalz der entsprechenden *Oxysäure* in Flocken aus. Hjelt giebt den beiden beschriebenen Lactonsäuren die Formeln:



Carbocaprolactonsäure



Dicarbocaprolactonsäure.

A. Michael (1) empfiehlt zur Darstellung von *Monobromessigsäure* Essigsäure mit einem kleinen Ueberschuſs von Brom und etwas Schwefelkohlenstoff (2) am Rückfluſskühler so lange auf 100° zu erhitzen, als noch Bromwasserstoff entweicht. Dibromessigsäure entsteht hierbei nicht. Die Materialien müssen absolut trocken sein; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 90 Proc. der theoretischen. Brompropionsäure und Brombuttersäure konnten auf diesem Wege (vielleicht in Folge eines geringen Wassergehaltes der Säuren) nicht erhalten werden.

A. Clermont (3) bereitete die *Aether der Trichloressigsäure* durch Vermischen äquivalenter Mengen Säure und Alkohol und Zusatz von Schwefelsäurehydrat, deren Quantität auf Bildung des Dihydrates berechnet war. Die Mischung erwärmt sich und wird schnell trübe (louchit). Durch Wasser wird dann der Aether abgeschieden. Der so dargestellte *Propyläther* siedet bei 187°, der *Amyläther* bei 217°.

L. Henry (4) hat nachgewiesen, daſs die Reactionsfähigkeit eines an Kohlenstoff gebundenen Chloratoms auch noch durch ein an das nächstfolgende Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom beeinfluſst wird. Monochloracetylchlorid wirkt leicht auf Glycolchlorhydrin unter Bildung von *Monochloressigsäurechloräthyläther („biprimären Dichloressigäther“* nach Henry) $ClCH_2$–CO–O–CH_2–CH_2Cl. Derselbe ist eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit von schwachem stechendem Geruch und brennendem Geschmack vom spec. Gewicht 1,3217 bei 10,6° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) und dem Siedepunkt 197 bis 198° (uncorrigirt). Wird der Aether in alkoholischer Lösung mit Jodnatrium erwärmt, so wird sehr schnell ein Chloratom durch Jod ersetzt, aber auch bei überschüssigem Jodnatrium nur eines und zwar unter Bildung von *Monojodessigsäurechloräthyläther* JCH_2–CO–O–CH_2–CH_2Cl. Dieser ist eine ziemlich dicke farblose, aber am Licht sich bräunende Flüssigkeit von sehr thränenreizendem Geruch, der Dichte 1,9540 bei 18° und gegen 240°

(1) Am. Chem. J. 5, 202. — (2) Vgl. Hell und Mühlhäuser, JB. f. 1878, 675. — (3) Compt. rend. 96, 437. — (4) Compt. rend. 97, 1308.

unter starker Zersetzung siedend. Da derselbe sich beim Kochen mit Wasser unter Jodabscheidung zersetzt, so wurde für die Ermittelung der Constitution vorgezogen, ihn durch Einwirkung von Brom unter Wasser in *Bromessigsäurechloräthyläther* $BrCH_2$–CO–O–CH_2–CH_2Cl überzuführen. Letzterer stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar von schwachem, zu Thränen reizendem Geruch und brennendem Geschmack, der Dichte 1,6499 bei 11,4° und bei 213 bis 215° unter geringer Zersetzung siedend. Er wird durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit Wasser verseift, unter Bildung von Bromessigsäure und Glycolchlorhydrin, woraus sich seine Formel, sowie die der Jodverbindung ergiebt.

Nach H. Anthoine (1) ist es für die Darstellung der *Anhydride der Chloressigsäuren* und der gemischten Anhydride derselben mit der Essigsäure nöthig, die Reaction zwischen dem Säurechlorid oder Phosphoroxychlorid und dem angewendeten Alkalisalz dadurch zu mäfsigen, dafs man letzteres mit Aether zu einem flüssigen Brei anrührt und erstere aus einem Topftrichter langsam dazu fliefsen läfst. Die Reaction wird durch Erwärmen der Mischung am Rückflufskühler beendet, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Monochloressigsäureanhydrid läfst sich so nicht darstellen, weil sich monochloressigs. Natron nicht ohne Zersetzung vollkommen trocknen läfst. *Dichloressigsäureanhydrid* $C_4H_2Cl_4O_3$ ist eine farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit von schwächerem Geruch als die Säure, dem spec. Gewicht 1,574 bei 24° und dem Siedepunkt 130° bei 110 mm Druck; unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 214 bis 216°, indem es sich schnell verändert. *Trichloressigsäureanhydrid* $C_4Cl_6O_3$ [schon bekannt (2)] hat das spec. Gew. 1,6908 bei 20° und siedet unter 110 mm Druck bei 140°, bei gewöhnlichem Druck (222 bis 224°) unter Zersetzung. *Essigmonochloressigsäureanhydrid* $C_4H_5ClO_3$, aus Natriumacetat und Monochloracetylchlorid ist farblos, leicht beweglich, vom

(1) Chem. Centr. 1888, 791 aus Journ. Pharm. Chim. [5] 8, 417. — (2) Buckney und Thomsen, JB. f. 1877, 684.

spec. Gewicht 1,201 bei 21°, Siedepunkt 120° bei 110 mm Druck, 168 bis 170° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung). *Essigdichloressigsäureanhydrid* $C_4H_4Cl_2O_3$, analog dargestellt, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 125 bis 130° bei 110 mm Druck, 174 bis 176° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung). *Essigtrichloressigsäureanhydrid* $C_4H_3Cl_3O_3$ kann nur umgekehrt, d. h. aus Natriumtrichloracetat und Acetylchlorid dargestellt werden und bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,530 bei 20° und Siedepunkt 130° bei 110 mm Druck, 182° bei gewöhnlichem Druck (unter Zersetzung).

P. J. Meyer (1) hat im Anschluſs an Seine (2) Untersuchung über das Verhalten der Monochloressigsäure gegen aromatische Amine, das der *Dichloressigsäure* gegen Toluidin studirt. Erwärmt man 1 Mol. Dichloressigsäure mit 4 Mol. *o-Toluidin* auf dem Wasserbade, so löst sich das zuerst entstandene Salz im überschüssigen Toluidin zu einer gelben Flüssigkeit, in der Salzsäure nachweisbar ist, alsdann erfüllt sich die Masse mit gelben Krystallen. Aus der Lösung des Productes in heiſsem Alkohol scheidet sich beim Erkalten *Di-o-tolylamidoessigsäure* $[(C_7H_7)NH]_2CH-COOH$ in schwach gelblichen, durchsichtigen Nädelchen aus, welche bei 239 bis 240° schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Säuren und Basen lösen. Aus der Lösung des Ammonsalzes wird durch Silbernitrat das flockige *Silberdoppelsalz* $(NH-C_7H_7)_2CH-CO_2Ag . 2 AgNO_3$ gefällt. — Ganz anders verhält sich Dichloressigsäure gegen *p-Toluidin*. Auch hier entsteht zwar zunächst eine Diamidosäure, aus dieser jedoch durch einen secundären Proceſs ein *substituirtes Imesatin*, welches leicht in *p-Methylisatin* übergeführt werden kann; bei dieser Synthese des Isatins werden also, abweichend von allen bisherigen, die Kohlenstoffatome der Seitenkette von der Essigsäure geliefert. 1 Mol. Dichloressigsäure wird mit 4 Mol p-Toluidin (oder auch 1 Mol. Dichloracetamid mit 3 Mol. Toluidin) bei 100° erwärmt, bis das tief-

(1) Ber. 1883, 924 und 2261. — (2) JB. f. 1881, 677.

rothe Product krystallinisch erstarrt; dieses wird mit heifsem Wasser behandelt zur Entfernung des salzs. Toluidins (und des Salmiaks bei Anwendung von Dichloracetamid) und aus heifsem Alkohol krystallisirt. Die Darstellung kann auch in wässeriger oder alkoholischer Lösung ausgeführt werden. Das so erhaltene *p-Tolyl-p-methylisatin (p-Methylisatin-p-tolylimid)* $C_{16}H_{14}N_2O = C_8H_4(CH_3)NO-N(C_7H_7)$, dessen Bildung durch die Gleichung $2(C_7H_7)NH_2 + C_2H_2Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2HCl + H_2O + H_2$ erklärt wird, bildet prächtig goldgelbe glänzende Nadeln und Blättchen, welche bei 259° ohne Zersetzung zur dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und in Aether löslich sind. Mit concentrirter Natronlauge giebt es rothe Prismen eines Salzes, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Concentrirte Salzsäure spaltet die Verbindung in der Kälte unter vorübergehender Bräunung in p-Methylisatin und Toluidin, ebenso in der Wärme verdünnte Salzsäure oder Natronlauge, welche bei längerem Erwärmen p-methylisatins. Natron erzeugt. Mit Chlorphosphor und darauffolgender Reduction entstehen Farbstoffe, welche von den Einwirkungsproducten auf p-Methylisatin verschieden sind. Wird die Verbindung mit alkoholischem Ammoniak 2 bis 3 Stunden auf 100° erwärmt, so entsteht eine purpurviolette Lösung, welche einen krystallinischen Körper enthält, der durch wiederholtes Kochen mit Alkohol fast farblos wird, während Toluidin nebst einem Farbstoff in Lösung geht. Der neue Körper, das *p-Methylimesatin* C_9H_7NO-NH, bildet sehr feine, schwach gelbliche, seideweiche Nadeln, die sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden Masse vereinigen, nicht in Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer in siedendem löslich sind. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Imesatin (Diimidoisatin) Sommaruga's (1). — Das durch die oben erwähnte Spaltung des Tolylmethylimesatins entstehende *p-Methylisatin* $C_8H_4(CH_3)NO_2$ ist isomer mit dem Isatinmethyläther von Baeyer und Oekonomides (2). Es krystallisirt aus Alkohol oder noch

(1) JB. f. 1877, 512. — (2) JB. f. 1882, 624.

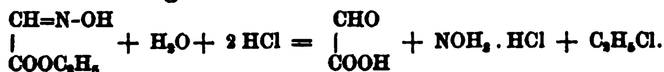
besser aus Salzsäure in tief rothen, durchsichtigen Krystallen, aus Wasser in glänzenden rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 187°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in heifser Salzsäure und in Alkohol, in Alkalien mit tiefvioletter, bei längerem Stehen oder Erwärmen gelber Farbe (unter Bildung methylisatins. Salze) und wird durch Salzsäure regenerirt. Seine Lösung färbt die Haut kirschroth. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Es zeigt die Indophenin- und mit Hydroxylamin die Ketonreaction. Mit p-Toluidin in absolutem Alkohol erwärmt verbindet es sich wieder zu p-Methylisatin-p-tolylimid, ebenso mit Anilin zu *Phenyl-p-Methylimesatin (p-Methylisatinphenylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO{-}N(C_6H_5)$, welches dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 239 bis 240° bildet, die sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol lösen; mit m-Bromtoluidin zu *m-Brom-p-tolyl-p-methylimesatin (p-Methylisatin-m-brom-p-tolylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO{-}NC_7H_6Br$, durchsichtigen, ziegelrothen Nadeln und Prismen, die bei 210° schmelzen und in Alkohol löslicher sind; mit o-Toluidin zu *o-Tolyl-p-methylimesatin (p-Methylisatin-o-tolylimid)* $C_8H_4(CH_3)NO{-}NC_7H_7$, das aus Alkohol in durchsichtigen rothen Prismen vom Schmelzpunkt 191° krystallisirt. Alle diese substituirten p-Methylimesatine verhalten sich gegen Säuren und Alkalien wie das Ausgangsmaterial. Mit Hydroxylamin verbindet sich p-Methylisatin zu *p-Methylnitrosooxindol* $C_9H_8(NO)NO$, durchsichtigen gelben, bei 225 bis 226° schmelzenden Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig werden, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und in Kali unzersetzt mit gelber Farbe lösen. *p-Methylindophenin*, aus p-Methylisatin, Steinkohlentheerbenzol und Schwefelsäure dargestellt, entsprach nur annähernd der Formel $C_{13}H_9NOS$; es bildet ein indigblaues, beim Reiben kupferglänzendes Pulver, wenig löslich in Wasser, mit tiefblauer Farbe in Alkohol und Eisessig, leichter in concentrirter Schwefelsäure und heifsem Phenol. Mit Zink und Eisessig bildet es eine hellgrüne Küpe.

A. Michael und A. Comey (1) haben gefunden, daſs in dem *Phenylsulfonessigsäureäther* $C_6H_5SO_2-CH_2-COOC_2H_5$ der Wasserstoff des CH_2 ebenso durch Natrium ersetzbar ist wie der des Acetessigäthers, der Malonsäure u. s. w. Zur Darstellung des Phenylsulfonessigäthers wird eine alkoholische Lösung von benzolsulfins. Natron (erhalten durch Zusatz von 1 Mol. Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung der Säure) mit 1 Mol. Chloressigsäureäther 4 bis 5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Chlornatrium scheidet sich ab. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das hierin unlösliche Oel erstarrt nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wird. So wird der Aether in Bündeln langer Nadeln vom Schmelzpunkt 45° erhalten, unlöslich in heiſsem Wasser, wenig in kaltem, leichter in heiſsem Alkohol. Durch Kochen mit Alkalien wird phenylsulfonessigs. Salz erhalten. Eine Mischung absolut-alkoholischer Lösungen dieses Aethers und Natriumäthylat erstarrt bald zu einer aus feinen weiſsen Nadeln von *Natriumphenylsulfonessigäther* $C_6H_5SO_2-CHNa-COOC_2H_5$ bestehenden Masse. Die Verbindung ist in Wasser sehr löslich, wenig in kaltem, mäſsig in heiſsem Alkohol (2). Wird eine Mischung von Phenylsulfonessigäther mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol erwärmt, so bildet sich unter Abscheidung von Chlornatrium *Benzylphenylsulfonessigäther* $C_6H_5SO_2-CH(CH_2-C_6H_5)-COOC_2H_5$, welcher nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Eingieſsen in Wasser abgeschieden wird und aus absolutem Alkohol in kurzen, bei 95 bis 96° schmelzenden Prismen krystallisirt, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heiſsem Alkohol lösen. Durch nochmalige Behandlung desselben mit Natriumäthylat und Benzylchlorid wird ein bei 118° schmelzendes Dibenzylderivat erhalten. Die Monobenzylverbindung wird von Alkalien schwer angegriffen; durch Er-

(1) Am. Chem. J. 5, 116. — (2) Durch Kochen dieser Lösung wird eine gelatinöse Masse erhalten, die mit Säuren behandelt nicht mehr den ursprünglichen, bei 45° schmelzenden Aether giebt.

hitzen mit überschüssigem alkoholischem Natron in geschlossenem Rohr wird, wie aus der *Phenylsulfonpropionsäure* C_6H_5–C_2H_3(SO_3H)–COOH (1), *Zimmtsäure* gewonnen.

M. Pröpper (2) hat die von Ihm (3) durch Einwirkung von rauchender *Salpetersäure* auf *Acetessigäther* und *Monochloracetessigäther* erhaltenen Körper näher beschrieben. Er fafst dieselben theils wegen ihrer weiter unten besprochenen Spaltungen, theils aus dem Grunde, dafs sich aus Dichloracetessigäther eine analoge Verbindung nicht bildet, nicht mehr als Nitrosoderivate, sondern als Isonitroso- oder Oximidoderivate des Essigäthers, d. h. Substitutionsproducte desselben durch die zweiwerthige Gruppe NOH auf (4). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Acetessigäther mit explosionsartiger Heftigkeit; beim Eingiefsen des Productes in Wasser scheidet sich *Oximidoessigäther* $C_4H_7NO_3$ = CH(NOH)–$COOC_2H_5$ als gelbes Oel ab, während Oxalsäure in Lösung geht. Dasselbe beginnt bei 100° zu sieden und fährt dann auch nach Entfernung der Flamme fort zu sieden, indem es sich unter allmählichem Steigen der Temperatur bis auf 250° vollständig zersetzt. Auch im Vacuum zeigt es keinen constanten Siedepunkt, mit Wasserdämpfen ist es nur in geringem Mafse und unter partieller Zersetzung (Entwicklung von Blausäure) flüchtig. Das Oel ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Es reagirt sauer und giebt mit Ammoniak und fixen Alkalien gelbliche Niederschläge. Durch Kochen mit Salzsäure wird der Oximidoessigäther unter Entweichen von Aethylchlorid zersetzt, die rückständige Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Hydroxylamin. Nach der Gleichung :



$$\begin{array}{l}CH{=}N{-}OH\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + H_2O + 2\,HCl = \begin{array}{l}CHO\\ |\\ COOH\end{array} + NOH_2 . HCl + C_2H_5Cl.$$

sollte man Glyoxylsäure als Zersetzungsproduct erwarten, doch zerfällt diese wahrscheinlich in Oxalsäure und Glycolsäure.

(1) Valet, Tufts College, Mass., 1883. — (2) Ann. Chem. 222, 46; Ber. 1883, 67. — (3) JB. f. 1882, 840. — (4) Vgl. V. Meyer und Ceresole, JB. f. 1882, 451.

Durch Stehen mit überschüssiger Kalilauge, worin sich der Aether mit rother Farbe löst, wird er in Kohlensäure, Alkohol und Blausäure gespalten, vielleicht unter vorübergehender Bildung eines Oximidomethans, welches dann in Wasser und Blausäure zerfällt:



$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,KOH = CO_3K + C_2H_5OH + CH_2NOH.$$

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt der Oximidoessigäther eine undeutliche rothgelbe Färbung. Reductionsmittel erzeugen schmierige Zersetzungsproducte. Die *salzartigen Verbindungen* des Aethers sind entweder nach der Formel $CH(NOM){-}COOC_2H_5$ oder $CM(NOH)COOC_2H_5$ zusammengesetzt. Das *Natriumsalz* $C_4H_6NaNO_3 . \frac{1}{2}H_2O$ wird aus der alkoholischen Lösung des Aethers durch Natriumalkoholat als voluminöser weifser Niederschlag gefällt. Es läfst sich aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisiren und bildet dann schöne fettglänzende Nadelbüschel. In Aether und Benzol ist es nicht, in Alkohol etwas löslich. Erhitzt verpufft es heftig. Das *Kaliumsalz* wird wie das vorige erhalten, von dem es sich durch grofse Zerfliefslichkeit unterscheidet. Das *Ammoniumsalz* $C_4H_6(NH_4)NO_3 . H_2O$ wird auf analoge Weise in feinen Nädelchen gewonnen, die beim Erhitzen nicht verpuffen. In der Lösung des Natriumsalzes erzeugt *Silbernitrat* einen amorphen gelben, beim Erhitzen heftig verpuffenden Niederschlag, Kupfersulfat einen schmutziggrünen, Bleinitrat einen gelben, Mercuronitrat einen grauen, Baryumacetat einen gelblichweifsen, sehr leicht löslichen. — Auf *Monochloracetessigäther* wirkt rauchende Salpetersäure weniger heftig ein, unter Bildung von Oxalsäure und *Chloroximidoessigäther*. Das durch Wasser abgeschiedene Oel krystallisirt nach dem Aufnehmen in Aether in schönen, weifsen, glänzenden Säulchen vom Schmelzpunkt 80° und der Zusammensetzung $C_4H_6ClNO_3 = CCl(NOH){-}COOC_2H_5$. Sie sind, wenn rein, geruchlos, aber von brennendem Geschmack. In Alkohol und Aether ist der Chloroximidoessigäther sehr leicht löslich, durch anhaltendes Kochen mit Wasser zerfällt er in Alkohol, salzs. Hydroxylamin und Oxalsäure:



$$CCl(NOH)COOC_2H_5 + 3\,H_2O = C_2H_5 . OH + HCl . NOH_3 + C_2H_2O_4.$$

Auf Dichloracetessigäther ist Salpetersäure ohne Einwirkung. Das Verhalten des Acetessigäthers und Monochloracetessigäthers gegen rauchende Salpetersäure ist analog dem von V. Meyer und Ceresole (1) untersuchten Verhalten des Acetessigäthers und Methylacetessigäthers gegen salpetrige Säure. Auf die Bemerkungen von Hantzsch (2) zu vorstehender Mittheilung kann hier nur verwiesen werden.

Erhitzt man nach M. Nencki (3) *Chloressigsäure* mit 3 Thl. trocknem *Ammoniumcarbonat*, so beginnt die Reaction unter Schmelzung der Masse bei 60 bis 70°; während dann die Temperatur auf 130° steigt, wird das Product wieder fest. Durch Kochen desselben mit Wasser und Bleioxyd bis zur Entfernung des Ammoniaks, Entbleiung mit Schwefelwasserstoff, Concentriren des Filtrats und Kochen mit Kupfercarbonat wurden 20 Proc. der berechneten Menge an *Glycocoll* erhalten.

Th. Curtius (4) theilte eine weitere Untersuchung über das *Glycocoll* mit. *Acetylglycocolläther* (Schmelzpunkt 48°; Siedepunkt 260°) spaltet sich bei der Behandlung seiner warmen alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in Essigäther und *salzs. Glycocolläther* (CH_3-CO-NH-CH_2-$COOC_2H_5$ + C_2H_5OH + HCl = CH_3-$COOC_2H_5$ + NH_2-CH_2-$COOC_2H_5$. HCl). Diese schon von Kraut (5) erhaltene Verbindung ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich, schmilzt bei 144° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; sie besitzt großes Krystallisationsvermögen und bildet mit Platinchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz. Durch Kochen mit wässerigem Alkali wird sie verseift. Wird die concentrirte wässerige Lösung der Verbindung mit *Natriumnitrit* versetzt, so scheidet sich bald in beträchtlicher Menge ein gelbes Oel ab, welches man mit Aether aufnehmen kann. Läßt man dasselbe einige Zeit mit Barytwasser stehen und destillirt dann mit Wasserdampf, so geht anfangs ein Theil der Verbindung unzersetzt über. Das so ge-

(1) JB. f. 1882, 758. — (2) Ann. Chem. 222, 65. — (3) Ber. 1883, 2827. — (4) Ber. 1883, 752 und 2230. — (5) JB. f. 1875, 734.

reinigte Product ist eine goldgelbe neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem starkem Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar, von der Formel $C_4H_6N_2O_2$. An der Luft verflüchtigt sie sich schnell. Auf 110° erhitzt zersetzt sie sich plötzlich mit grofser Heftigkeit. Gegen Alkalien sehr beständig, wird sie durch Säuren, durch Kochen mit Wasser oder Alkohol sogleich unter heftiger Stickstoffentwicklung zersetzt (schon kaltes Wasser wirkt zersetzend); hierbei entsteht bei der Behandlung mit Salzsäure : Monochloressigäther, mit Wasser : Glycolsäureäther resp. Glycolsäure und Alkohol, mit Alkohol : Aethylglycolsäureäther. Die Substanz besitzt somit die Eigenschaften einer Diazoverbindung, enthält aber die Elemente von 1 H_2O weniger als ein *Diazoessigäther* ($C_4H_8N_2O_3 = (OH)N_2CH_2-COOC_2H_5 - H_2O$). — Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von salzs. Glycocolläther die berechnete Menge Silberoxyd und schüttelt mit Aether oder Chloroform aus, so hinterläfst dieser, durch trockne Luft verdunstet, *Glycocolläthyläther* als farbloses, flüchtiges, eigenthümlich (an Cacao erinnernd) riechendes Oel, das mit Chlorwasserstoff Nebel bildet und Kohlensäure anzieht. Es ist aufserordentlich unbeständig und kann nur in wasserfreiem Aether eine Zeit lang aufbewahrt werden. Mit verdünnter Salzsäure eingedampft hinterläfst es wieder salzs. Glycocolläther. Wird die wässerige Lösung des Glycocolläthers sich selbst überlassen oder eingedampft, so scheidet sich *Glycocollimidanhydrid* CH_2NHCO in schwer löslichen centimeterlangen Tafeln aus (aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt Glycocoll); versucht man den Glycocolläther zu destilliren, so zersetzt er sich unter Hinterlassung einer schwer löslichen und hoch schmelzenden stickstoffreichen Base, welche intensive Biuretreaction giebt; beide Zersetzungsproducte entstehen gleichzeitig, wenn feuchter Glycocolläther im Vacuum aufbewahrt wird. Das *Glycocollimidanhydrid* reagirt neutral, giebt aber ein Platindoppelsalz; es ist nur in heifsem Wasser und Weingeist leicht löslich und kann aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisirt werden. Rasch erhitzt schmilzt und verflüchtigt es sich gegen 280° unzersetzt in schönen Nadeln,

langsam erhitzt verkohlt es zum Theil. Vielleicht ist seine Formel $(CH_2NHCO)_2$. — Die Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Glycocollsilber* verläuft der von *Benzoylchlorid* (1) analog. Das Endproduct der Reaction ist eine Säure, welche der dort erhaltenen (γ-) Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ physikalisch sehr ähnlich ist, die charakteristische Biuretreaction giebt und beim Kochen mit Säuren Essigsäure abspaltet. Beide Säuren werden übrigens vortheilhafter durch Schmelzen von Glycocoll mit Acetyl- resp. Benzoylglycocolläther dargestellt. Mit letzterem wird bei 180° die Säure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ in beträchtlicher Menge und sofort rein erhalten, da sich hierbei die Hippurylamidoessigsäure (sogenannte β-Säure) nicht zu bilden scheint; dagegen entstehen kleine Mengen einer bei 172° schmelzenden Säure $C_{13}H_{15}N_3O_5 . H_2O$ (das Wasser entweicht bei 110°; das *Silbersalz* entspricht ebenfalls der Formel $C_{13}H_{14}N_3O_5Ag$), welche sich zum Hippurylglycocoll zu verhalten scheint, wie dieses zur Hippursäure und demnach als *Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure* $C_7H_5O-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$ aufzufassen wäre. — Durch Erhitzen von Hippursäureäther mit Harnstoff auf 140 bis 150° wird *Hippurylharnstoff* $C_{10}H_{11}N_3O_3 = CO(NH_2)NH-CO-CH_2-NHCOC_6H_5$ in silberglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 216° unter Zersetzung schmelzen und mit Säuren gekocht in Hippursäure und Harnstoff zerfallen. Neben demselben entsteht eine neutrale, bei 189° schmelzende Verbindung. — *Acetursäure* wird am besten durch Kochen von Glycocoll mit Essigsäureanhydrid und Benzol gewonnen. Ihre Verbindungen sind sämmtlich sehr leicht löslich, ihre Aether sieden unzersetzt.

A. Ehrlich (2) wiederholte die Darstellung des *o-Tolylglycocolls* (3), um die Widersprüche in den Angaben von

(1) JB. f. 1882, 903. — (2) Ber. 1883, 204. — (3) Ehrlich nennt die Verbindung fälschlich Toluylglycocoll, worunter nur das Homologe des Benzoylglycocolls (Hippursäure) verstanden werden kann. Derselbe Fehler kehrt in den Namen der Derivate wieder. Das weiter unten beschriebene Tolylglycocolltoluidid und Xylylglycocollxylidid wird sogar wunderlicher Weise mit den Synonymen Ditoluyloxäthylenharnstoff resp. Dixylyloxäthylenharnstoff belegt, während die Verbindungen gar keine Harnstoffe sind (*H. S.*).

Staats (1) und Cosack (2) aufzuklären. Die angewandte Methode war die von Schwebel (3) für das p-Tolylglycocoll benutzte, d. h. es wurden 2 Mol. o-Toluidin mit 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammengebracht und nach Verdampfung des Aethers 20 bis 25 Minuten mit wenig Wasser gekocht, nach welcher Zeit eine deutliche Salzsäurebildung eintrat. Eine Rothfärbung (Staats) trat hierbei nicht ein, dagegen besafs das Product den von Staats angegebenen Schmelzpunkt 150°. Zur Gewinnung von o-Tolylglycocolläther wurden 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Chloressigäther bis zur deutlichen Salzsäurebildung (ungefähr 15 Minuten) erwärmt; der gesuchte Körper konnte aus dem Product zwar nicht im reinen Zustande isolirt werden, wohl aber eine bei 275 bis 278° siedende Flüssigkeit, welche ihn wahrscheinlich enthielt. Durch halbstündiges Kochen derselben Mischung am Rückflufskühler wird *o-Tolylglycocolltoluidid* $(C_7H_7)NH-CH_2-CO-NH(C_7H_7)$ erhalten, welche sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser allmählich in speerförmigen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 91 bis 92°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Salzsäure. *α-m-Xylylglycocoll* $C_{10}H_{13}NO_2$ wird mit α-m-Xylidin in analoger Weise wie Tolylglycocoll bereitet. Aus der heifs filtrirten wässerigen Lösung scheidet es sich während des Erkaltens aus. Aus wenig verdünntem Alkohol krystallisirt es in flachen, schief abgestumpften Prismen vom Schmelzpunkt 132 bis 134°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Durch viertelstündiges Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. Xylidin mit 1 Mol. Chloressigäther wurde, wie bei o-Toluidin, ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel (Xylylglycocolläther ?), durch halbstündiges Erhitzen dagegen leicht *α-m-Xylylglycocollxylidid* $(C_8H_9)NH-CH_2-CO-NH(C_8H_9)$ erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in derben, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Salzsäure lösen.

(1) JB. f. 1880, 538. — (2) Daselbst, 539. — (3) JB. f. 1877, 760.

H. Kiliani (1) untersuchte, veranlafst durch Seine (2) Beobachtung betreffend die Bildung von *Glycolsäure* aus verschiedenen Kohlehydraten durch Silberoxyd, die Einwirkung des letzteren auf *Glycerin*. Dasselbe reducirte in verdünnter wässeriger Lösung bei 60° Silberoxyd nur langsam, viel schneller in alkalischer Lösung. Nach vierstündigem Digeriren von 10 g Glycerin (1,226) mit 200 g Wasser, 6 g Kalkhydrat und dem aus 60 g Silbernitrat dargestellten Oxyd bei 60° war alles Silberoxyd reducirt. Durch Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure, Kochen, Filtriren und Eindampfen wurden 4,6 g lufttrockenes *glycols. Calcium* gewonnen; aus der Mutterlauge krystallisirte ameisens. Kalk.

A. Hölzer (3) hat verschiedene Methoden zur *Darstellung* von *Glycolsäure* vergleichend untersucht und empfiehlt hierzu die Zersetzung von Monochloressigsäure mit Calciumcarbonat. 500 g der ersteren werden in vier Liter Wasser gelöst und mit 560 g Marmor auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, an dem meistens drei Schichten zu unterscheiden sind : die oberste besteht aus sehr feinen und dünnen Krystallen von wasserhaltigem Calciumglycolat, lufttrocken $(C_2H_3O_3)_2Ca . 4H_2O$, die mittlere aus mikroskopischen sechsseitigen Säulen des wasserfreien Salzes, die unterste aus mikroskopischen regulären Octaëdern eines *Doppelsalzes von Chlorcalcium* und *Calciumglycolat* $C_2H_3O_3CaCl . 3H_2O$. Durch Wiederanwärmen des Kolbens wird die obere Schicht in Lösung gebracht und abgegossen, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und mit jener Lösung vereinigt. Das aus dieser Lösung ausgeschiedene wasserhaltige Salz wird durch Filtriren, Pressen u. s. w. gereinigt (Ausbeute aus obiger Menge 495 g = 66,3 Proc. der Theorie), die Glycolsäure daraus durch Fällung des Kalkes mit der genau erforderlichen, nach einer Kalkbestimmung berechneten Menge Oxalsäure abgeschieden und nach passender

(1) Ber. 1883, 2414. — (2) JB. f. 1881, 768, 1009, 1020; f. 1882, 1122. — (3) Ber. 1883, 2954.

Concentration zur Krystallisation gebracht (erhalten 215 g). Die bis 1,5 cm grofsen Krystalle gehörten dem rhombischen System an und zeigten den Schmelzpunkt 78°.

Forcrand (1) hat die *Bildungswärme der Glycolsäure aus Glycolid* durch die Lösungswärme desselben in der äquivalenten Menge Natriumcarbonat bestimmt. Letztere wurde im Mittel = 11,96 cal (Abweichung vom Mittel ± 0,14) gefunden. Aus der bekannten Neutralisationswärme der Glycolsäure durch Natriumcarbonat (= + 13,60 cal) und der Lösungswärme der festen Glycolsäure (= — 2,76) berechnet sich sonach die gesuchte Hydratationswärme des Glycolids zu 11,96 — (13,60 — 2,76) = + 1,12 cal. Die Reaction ist also eine exothermische.

M. Napolitano (2) hat einige Salze der *p-Kresolglycolsäure (p-Kresoxacetsäure)* (3) C_7H_7–O–CH_2–COOH beschrieben. Das *Natriumsalz* ist in kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in warmem, aus dem es zuerst in kleinen glänzenden Blättchen $C_9H_9O_3Na.H_2O$, dann in langen dünnen Prismen mit $^1/_2 H_2O$ anschiefst. Das *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba.2H_2O$ krystallisirt aus warm gesättigter Lösung beim Abkühlen zuerst in glänzenden Blättchen, dann in langen seideglänzenden Prismen; beide enthalten 2 Mol. Wasser. Das *Bleisalz* $(C_9H_9O_3)_2Pb.H_2O$ ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt etwas schwierig in Blättchen. Seine wässerige Lösung erleidet beim Erwärmen eine geringe Zersetzung.

J. Bizio (4) weist, gegenüber einer Mittheilung von G. Fleury (5), wonach eine verdünnte Lösung von *Oxalsäure* (0,4 bis 0,6 g im Liter enthaltend) nach einigen Jahren ihre saure Reaction verloren hatte unter gleichzeitiger Bildung von Flocken einer kryptogamischen Vegetation — eine übrigens jedem Analytiker bekannte Erscheinung — unter sehr energischer Wahrung Seiner Prioritätsrechte auf Seine (6) Beobachtungen über die Zersetzung verdünnter Oxalsäurelösungen hin,

(1) Bull. soc. chim. [2] 40, 57. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 73. — (3) Gabriel, JB. f. 1881, 828. — (4) Gazz. chim. ital. 13, 381. — (5) Journ. de pharm. et de chim. 1883, 388. — (6) JB. f. 1870, 643.

in welchen es sich jedoch, wie es Referenten erscheint, nur um die oxydirende Wirkung der Luft handelt.

Mathieu-Plessy (1) zeigte an, dafs eine wässerige *Oxalsäurelösung* bei 200° *Aluminium* angreift, und auf dreibasisches Aluminiumsulfat unter Bildung von *dreibasischem Aluminiumoxalat* $C_2O_3 . Al_2O_3 . 2 H_2O$ einwirkt.

Nach J. Philipp (2) löst eine Lösung von saurem *Kalium*- oder *Ammoniumoxalat* mehr *Beryllerde*, als der Formel des normalen Kaliumberylliumoxalats $Be_2(C_2O_4)_3 . 3 K_2C_2O_4$ resp. Ammoniumberylliumoxalats $Be_2(C_2O_4)_3 . 3 (NH_4)_2C_2O_4$ entspricht. Während die mit Ammoniumoxalat hergestellte Lösung kein gut charakterisirtes Salz ergiebt, krystallisirt aus der eingeengten Kaliumsalzlösung ein *basisches Kalium-Berylliumoxalat* $Be_2(C_2O_4)_3 . 3 K_2C_2O_4 . B_2(OH)_6 . 5 H_2O$ in glasglänzenden, stark lichtbrechenden, aber gekrümmten Krystallen. Dieselben verlieren bis 170° erhitzt $5 H_2O$, während die letzten $3 H_2O$ erst bei 250 bis 260° entweichen, was zur Annahme von Berylliumhydroxyd führt. Die Lösung des Salzes zeigt gegen Lackmus saure, gegen Cochenille alkalische Reaction.

S. Birnie (3) hat die *Zersetzung des Ferrooxalats* durch Erhitzen in einem Stickstoff- und Wasserstoffstrome sehr eingehend untersucht und giebt folgendes Résumé Seiner Resultate : Das krystallisirte Ferrooxalat (aus einer Lösung von Eisenvitriol durch Oxalsäure gefällt) verliert bei längerem Erhitzen im *Stickstoffstrom* schon wenig über 100° einen Theil seines Krystallwassers und ein wenig Kohlensäure. Unter 200° ntweicht alles Wasser, unter 340° tritt totale Zersetzung ein. Die dabei entwickelten Gase enthalten ungefähr 5 Proc. Kohlensäure *mehr* (wie alle folgenden Procentzahlen auf das Gewicht des Oxalats bezogen) und 5 Proc. Kohlenoxyd *weniger* als gleichen Volumen beider entsprechen würde. Der schön schwarze Rückstand besteht aus *Eisenoxydul*, enthält aber immer eine kleine Menge (1 bis 1,5 Proc.) Kohle und gewöhnlich etwas

(1) Compt. rend. 97, 1033. — (2) Ber. 1883, 752. — (3) Rec. trav. chim. 2, 273.

(0,3 bis 2 Proc.) Eisen; er ist pyrophorisch, wenn er nicht über 390 bis 400° erhitzt wurde. In einem *Wasserstoffstrome* verläuft die Zersetzung bis 340° ebenso wie in Stickstoffgas, mit der Abweichung, dafs die Kohlensäure gleich ist oder um 2 bis 3 Proc. *weniger* beträgt, als gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd entsprechen würde. Bei ungefähr 370° wird das Eisenoxydul durch den Wasserstoff reducirt, das Product enthält immer etwas Kohle (1 bis 2 Proc. — wie immer, des Oxalats — bisweilen auch mehr). Es ist nach dem Erhitzen auf 435° pyrophorisch, nicht aber bei 470°; es zersetzt das Wasser merklich schon bei 10°, sehr stark bei 50 bis 60°. Das pyrophorische Eisenoxydul oder Eisen verdanken diese Eigenschaft *nicht* einem Gehalt an brennbaren Gasen.

R. Anschütz (1) hat die bisher unbekannte *Aethyloxalsäure* $COOC_2H_5$–COOH erhalten durch *langsames* Erhitzen gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols auf 135°, Erkalten, Abgiefsen von der ausgeschiedenen Oxalsäure, Destillation unter stark vermindertem Druck aus einem auf höchstens 140° erhitzten Paraffinbad und zweimalige Rectification unter stark vermindertem Druck. Sie ist eine stark sauer reagirende Flüssigkeit vom spec. Gewicht d^{20}_{4} = 1,2175, welche durch Wasser in Oxalsäure und Alkohol zersetzt wird. Sie siedet unter 15 mm Druck bei 117° (neutraler Oxaläther unter 16 mm Druck bei 87 bis 88°) und zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck hauptsächlich in Ameisenäther und Oxaläther.

Thiooxalsäureäther C_2H_5S–CO–CO–OC_2H_5 entsteht nach H. F. Morley und W. J. Saint (2) durch Eintropfen von Mercaptan in gut gekühlten Chloroxalsäureäther ($ClCOCOOC_2H_5$ + C_2H_5SH = C_2H_5S–CO–CO–OC_2H_5 + HCl). Nach Zusatz der berechneten Menge Mercaptan wird die Flüssigkeit am Rückflufskühler gekocht, wobei Ströme von Chlorwasserstoff entweichen, dann destillirt und fractionirt. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch, dem

(1) Ber. 1883, 2412. — (2) Chem. Soc. J. 43, 400.

Siedepunkte 217° (corr.) und dem spec. Gewicht 1,1446 bei 0°. Durch Erwärmen mit Kalilauge, auch schon mit Wasser, langsam auch durch kaltes Wasser wird er in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan zersetzt, an feuchter Luft verwandelt er sich in eine krystallinische Masse von Oxalsäure. Trocknes Ammoniak verwandelt den Aether in Oxamäthan, alkoholisches Kali in äthyloxals. Kali. Versuche, den Thioxalsäureäther durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloroxalsäureäther oder von Phosphorpentasulfid auf Oxaläther zu erhalten, waren erfolglos.

Nach C. F. Mabery und F. C. Robinson (1) verbindet sich *β-Dibromacrylsäure* $CBr_2{=}CH{-}COOH$ (2) (Schmelzpunkt 86°), abweichend von der isomeren *α*-Säure (3), bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* mit Brom, wohl aber beim Erhitzen mit einem kleinen Ueberschuſs an Brom auf 100° im geschlossenen Rohr. Die so entstehende *Tetrabrompropionsäure* $C_3H_2Br_4O_2$ (= $CBr_3{-}CHBr{-}COOH$?) krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff bei langsamer Verdunstung in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120°. In heiſsem Wasser ist sie etwas löslich und scheidet sich daraus zuerst als ein Oel aus, das beim weiteren Abkühlen in dicken Prismen krystallisirt. Durch Kochen wird die wässerige Lösung unter Trübung (Bildung von Tribromäthylen ?) zersetzt. Die folgenden Salze wurden mit Hülfe der Carbonate in der Kälte bereitet : *Baryumsalz* $(C_3HBr_4O_2)_2Ba . {}^1/_2 H_2O$; flache, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen in Brombaryum, Kohlensäure und Tribromäthylen, welches mit Brom das bei 53° schmelzende Pentabromäthan gab. *Calciumsalz* $(C_3HBr_4O_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in Büscheln mikroskopischer Nadeln. *Kaliumsalz* $C_3HBr_4O_2K . 2 H_2O$; büschelförmige Nadeln, deren wässerige Lösung durch Erhitzen schnell zersetzt wird. Alkoholische Kalilösung spaltet die Säure in der Kälte in Bromwasserstoff und *Tribromacrylsäure*, Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, verbindet

(1) Am. Chem. J. 5, 251. — (2) Daselbst 4, 276; Am. Acad. Proc. 17, 153; JB. f. 1882, 825. — (3) JB. f. 1882, 822.

sich aber mit der zum Schmelzen erhitzten Säure zu einer Dichlortribrompropionsäure. Eine bei 0⁰ mit Chlor gesättigte Lösung von Brompropiolsäure bildet allmählich Bromdichloracryläure.

C. F. Mabery und R. D. Wilson (1) fanden, daſs die von Mabery und Weber (2) beschriebene *Chlortribrompropionsäure* beim Kochen mit Barytwasser nicht, wie es anfangs schien, in Chlorbaryum und Tribromäthylen, sondern in Brombaryum, Kohlensäure und *Chlordibromäthylen* zersetzt wird: $(C_3HClBr_3O_2)_2Ba = 2\,C_2HClBr_2 + BaBr_2 + 2\,CO_2$. Letzteres geht, mit Bromwasser behandelt, in ein Chlortetrabromäthan C_2HClBr_4 über, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 33⁰ schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem Chlortetrabromäthan $CHBr_2-CClBr_2$, welches Wallach und Bischoff (3) aus der β-Dichloracrylsäure $CCl_2=CH-COOH$ durch Ueberführung in Chloracetylen $CH\equiv CCl$ und Addition von Brom erhielten. Durch Behandlung der Chlortribrompropionsäure mit alkoholischer Kalilösung wird neben Chlorkalium Tribromacrylsäure in geringer Menge gewonnen.

Nach J. M. Lovin (4) entstehen bei der Einwirkung von 1 Mol. α-Chlorpropionsäure auf 2 Mol. Kaliumsulfhydrat *Thiomilchsäure* und *Thiodilactylsäure*; auf Zusatz von Chlorbaryum fällt Baryumthiodilactat aus, während Thiomilchsäure in Lösung bleibt und durch Behandlung mit Schwefelsäure und Aether gewonnen wird. Die Thiodilactylsäure ist das Product einer secundären Reaction zwischen Kaliumthiolactat und Kaliumchlorpropionat. *Aethylidenthiomilchsäure* $CH_3-CH(SH)-COOH$ ist ein farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, im Vacuum unzersetzt destillirbares Oel. Mit Eisenchlorid giebt sie eine bald verschwindende indigblaue Färbung, die alkalische Lösung wird hierdurch bei Luftzutritt intensiv purpurroth gefärbt. Ueberschüssiges Kupfersalz erzeugt eine violette Fär-

(1) Am. Chem. J. 5, 525. — (2) JB. f. 1882, 821. — Ann. Chem. 203, 89 (JB. f. 1880, 774). — (4) Ber. 1888, 789 (Ausz. aus des Verfassers Dissertation, Lund).

bung. Das *Baryumsalz* ist amorph. Quecksilberoxyd, zu der warmen wässerigen Lösung der Säure gesetzt, giebt krystallisirte *Quecksilberthiomilchsäure* ($-SC_2H_4-CO_2H)_2Hg$. Durch Silbernitrat, Wismuthnitrat, Platinchlorid und Cuprisalz entstehen ebenso *Silberthiomilchsäure* $C_2H_4(SAg)-CO_2H$, *Wismuththiomilchsäure* ($-SC_2H_4-CO_2H)_3Bi$, *Platothiomilchsäure* ($-SC_2H_4-CO_2H)_2Pt$ und *Kupferthiomilchsäure*. Sie bilden feste, amorphe, in Alkalien lösliche Körper. Der *Thiomilchsäureäther*, durch Erwärmen der absolut-alkoholischen Säurelösung mit Schwefelsäure erhalten, siedet bei 150 bis 160° unter partieller Zersetzung. — *Dithiolactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S_2$ entsteht durch Oxydation der Thiomilchsäure z. B. durch Luft bei Gegenwart von Eisenhydroxyd, am leichtesten durch Jod. Böttinger's (1) Schwefelmilchsäure und Schacht's (2) Monosulfomilchsäure sind wahrscheinlich unreine Dithiolactylsäure. Sie bildet körnige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 142°. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Die *Thiodilactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S$, ein Anhydrid der Thiomilchsäure, krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 125°. In der Wärme giebt sie ein sehr schwer lösliches krystallisirtes, in der Kälte ein leicht lösliches amorphes *Baryumsalz*. — Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure bildet sich ein, schon von Böttinger beobachteter krystallinischer Körper, welcher als *Trithiodilactylsäure* $(C_2H_4-CO_2H)_2S_3$ betrachtet wird. — *Aethylenthiomilchsäure* wird durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β-Jodpropionsäure erhalten. Sie bildet ein farbloses, leicht lösliches Oel und ist leichter oxydirbar als Aethylidenthiomilchsäure; es entsteht hierbei Aethylendithiodilactylsäure. Auch die Aethylenthiomilchsäure giebt eine *Quecksilber-*, *Kupfer-* und *Wismuthverbindung*.

C. Böttinger (3) bemerkt zu vorstehender Mittheilung, dafs Seine (4) Angaben über die *Schwefelmilchsäure* vollkommen mit denen Lovin's über *Dithiodilactylsäure* übereinstimmen,

(1) JB. f. 1876, 527; f. 1877, 697; f. 1879, 611. — (2) JB. f. 1864, 868. — (3) Ber. 1883, 1046. — (4) JB. f. 1879, 611.

jedoch vollständiger seien. Die Dithiodilactylsäure giebt mit Eisenchlorid auch nach Zusatz von Alkali keine Reaction, kein „saures Kaliumsalz" und wird von kochender ammoniakalischer Silberlösung in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gespalten.

Derselbe (1) beschrieb Condensationsproducte der *Brenztraubensäure* mit *Phenolen*, welche analog denen mit Kohlenwasserstoffen (2) erhalten werden, jedoch sämmtlich, ebenso wie ihre Derivate, vollständig amorph sind. Zur Darstellung von *Diphenopropionsäure* $C_{15}H_{14}O_4$ wird unter stetem Umschütteln Phenol in kleinen Antheilen in die durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung der Brenztraubensäure in concentrirter Schwefelsäure eingetragen und die dunkelrothe Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis gegossen, wodurch das weifse körnige Condensationsproduct abgeschieden wird ($C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$). Die Diphenopropionsäure löst sich leicht in Aceton, nicht in Wasser, heifsem Benzol oder Chloroform. In Aether oder dessen Dämpfen zerfliefst sie, ohne sich zu lösen. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht, Säuren scheiden sie als leimartige Gallerte wieder aus. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen. Das *Baryumsalz* $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba$, *Calciumsalz* $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca$, *Silbersalz* und *Bleisalz* sind amorphe, schwer, resp. nicht lösliche Niederschläge. Mit Salzsäure auf 220° erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von Kohlensäure und einer schwarzen amorphen Substanz. *Dibromdiphenopropionsäure* $C_{15}H_{12}Br_2O_4$ wird durch allmählichen Zusatz von überschüssigem Brom zu der unter Chloroform befindlichen Säure erhalten. Sie bildet ein lichtgelbes, elektrisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver. Mit Salzsäure auf 230° erhitzt giebt sie Brom, Kohlensäure und eine schwarze Substanz. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt sich Diphenopropionsäure stark, mitunter bis zum Kochen; nach Vollendung der Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° wird durch Wasser *Diacetyldiphenopropionsäure* $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$ gefällt. Sie wird aus einer Lö-

(1) Ber. 1883, 2071 und 2404. — (2) JB. f. 1881, 766.

sung in Essigäther durch Benzol als graugelbe, in Aceton leicht, in Chloroform schwer lösliche Substanz gefällt. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht; aus letzterer Lösung wird durch Chlorbaryum das amorphe *Baryumsalz* $(C_{19}H_{17}O_8)_2Ba$ gefällt. *Dibromdiacetyldiphenopropionsäure* $C_{15}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_4$ wird durch Behandlung der vorigen Verbindung unter Chloroform mit Brom als gelbliche Substanz erhalten, welche sich mit Ammoniak zunächst violett, dann schmutzig färbt und hierauf in Lösung geht. — *Dipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_{14}O_8$ wird vermittelst Pyrogallol in ähnlicher Weise wie die Diphenopropionsäure bereitet. Sie hinterbleibt beim Eintrocknen ihrer wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (in höherer tritt Anhydrisirung ein) als rothe, rissige, harzglänzende Masse, welche zerrieben ein rothes, in kaltem Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver darstellt. In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich schwieriger als in Wasser und wird aus letzterem durch Kochsalz gefällt. In Eisessig, Aceton und Alkohol löst es sich leicht, weniger in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether, nicht in Chloroform. Es schmilzt bei etwa 162° unter Zersetzung. Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in verdünntem Ammoniak mit violetter, in verdünnten Alkalien und kohlens. Alkalien mit blauer Farbe. Die wässerige Lösung giebt mit Barytwasser und Kalkwasser blaue Niederschläge; die wenig Ammoniak enthaltende ebensolche mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Kupfersulfat, mit Silbernitrat einen schwarzen. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure schwärzlich. Das bei 100° getrocknete, fast schwarze *Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_{15}H_{13}O_8)_2Ba$. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf die Säure scheint ein Methyläther, in analoger Weise ein Aethyläther zu entstehen. Wird die Säure zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, dann in Aether gegossen, so scheidet sich eine braungelbe Substanz in geringer Menge aus, welche ein *Tetraacetylderivat* zu sein scheint; die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten und Behandlung des Rückstandes mit Wasser gröfsere Mengen eines *Diacetylderivates* $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$ als graues Pulver, welches bei 100°

schmilzt. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Alkohol, Essigäther und verdünnter Natronlauge, nicht in verdünnten kohlens. Alkalien. Durch Eintragen von Brom in eine Lösung der Diacetylverbindung in Eisessig und Chloroform, Verdunstung des letzteren und Zusatz von Wasser wird die Verbindung $C_{15}H_5Br_5(C_2H_3O)_2O_7$ als braunes, in Alkohol, Aether und Essigäther leicht, in Wasser nicht lösliches Pulver abgeschieden. Wird Dipyrogallopropionsäure ebenso behandelt, so bildet sich ein Gemenge von in Aether leicht löslichen *Pentabromdipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_9Br_5O_8$ mit in Aether schwer löslicher *Tribromdipyrogallopropionsäure*. Beide sind braune Pulver; die letztere giebt mit Essigsäureanhydrid ein braunes Acetylderivat $C_{15}H_9Br_3(C_2H_3O)_2O_7$, welches sich nicht in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Essigäther, sowie mit brauner Farbe in verdünnter Natronlauge löst. *Anhydrodipyrogallopropionsäure* $C_{15}H_{12}O_7$ bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Dipyrogallopropionsäure sowie bei anhaltendem Erwärmen derselben auf 100°. Sie bildet ein braunrothes Pulver, das sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löst, wenig löslich in Essigäther ist, leicht in Ammoniak mit violetter Farbe; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum einen violettblauen Niederschlag. Durch längeres Erhitzen auf 155° verliert die Dipyrogallopropionsäure annähernd 2 Mol. Wasser, indem sie in eine fast schwarze, gefrittete, in kaltem Wasser unlösliche Masse übergeht. Das erstere Anhydrid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein in Aether unlösliches *Acetylderivat* mit 32,78 Proc. Acetyl und ein in Aether lösliches, bei 132° schmelzendes mit circa 24,5 Proc. Acetyl; beide sind in Alkalicarbonat unlöslich. Durch Bromiren der Anhydrodipyrogallopropionsäure wird ein Gemenge des in Aether löslichen *Pentabromderivates* und des darin unlöslichen *Tribromderivates* erhalten; beide sind braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Essigäther leicht lösliche Substanzen.

Wird nach C. Böttinger (1) eine Lösung von Anilin in

(1) Ber. 1883, 1924.

Chloroform zu einer eben solchen Lösung von Brenztraubensäure getropft, so scheidet sich unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit durch *Anilbrenztraubensäure* (1) Wasser und schön krystallirtes *brenztraubens. Anilin* aus. Dieses in Wasser unlösliche und an der Luft sich gelb färbende Salz wird durch Kochen mit Wasser verändert, denn Natronlauge scheidet alsdann kein Anilin mehr ab. Wird Anilin in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure getropft, so erzeugt jeder Tropfen eine weifse krystallinische Fällung, die beim Umschütteln sofort unter Gelbfärbung verschwindet; nach Eintragen von $^1/_3$ Volumen Anilin (auf 1 Vol. Brenztraubensäure) trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von ölförmigen anilbrenztraubens. Anilin. Der Bildung von Anilbrenztraubensäure geht also die von brenztraubens. Anilin voraus. Anilbrenztraubensäure oder ihr Anilinsalz zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Schwärzung und Bildung von Aniluvitoninsäure und einer anderen, in rothgelben Tetraëdern krystallisirenden Substanz. Setzt man eine Lösung von Brom in Chloroform allmählich zu einer gleichen Lösung von Anilbrenztraubensäure mit der Vorsicht, vor jedem weiteren Zusatz die Entfärbung der Mischung abzuwarten, so wird *gebromte Anilbrenztraubensäure* in kleinen, etwas schmierigen Nädelchen erhalten, welche sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Böttinger giebt der nicht analysirten Verbindung nach ihren Zersetzungen die Formel $CHBr_2-C(=NC_6H_3Br_2)COOH$. Sie löst sich leicht in Anilin, Aceton und Alkohol, wenig in Essigäther und Chloroform, nicht in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Aether. Sie löst sich ferner leicht in Alkalien (die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat und Bleiacetat weifse Niederschläge), sowie in Säuren. Die Lösung in concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet weifse glänzende Blätter ab, welche an Wasser Bromwasserstoff abgeben und beim Erhitzen mit Kalk und Kalkhydrat wesentlich Anilin liefern. Die Substanz zersetzt sich in alkoholischer Lösung alsbald, beim Uebergiefsen mit wenig Alkohol sofort

(1) JB. f. 1877, 702.

unter Bildung von Tribromanilin. Durch Destillation für sich oder mit Wasser wird Kohlensäure und ein Oel von den Eigenschaften des Dibromaldehyds erhalten, während Tribromanilin zurückbleibt.

V. Meyer und A. Müller (1) bestätigten eine von Meyer und Ceresole ausgesprochene Ansicht über die *Nitrosomalonsäure*, wonach dieselbe eine Isonitrosoverbindung $(COOH)_2C=N-OH$ ist, durch nachstehende Versuche. 1. Nitrosomalonsäure entsteht durch Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Mesoxalsäure* : $(COOH)_2CO + NH_2-OH = (COOH)_2C=NOH + H_2O$. Die so erhaltene Säure erwies sich in Schmelzpunkt (126°), Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech (wobei sie mit zischendem Geräusch verpufft, nicht explodirt) und allen sonstigen Eigenschaften mit der Säure Baeyer's (2) als identisch. 2. *Benzylnitrosomalonsäure* wird durch gasförmige oder wässerige Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Benzyljodid zersetzt, kann demnach nicht $(COOH)_2C(N=O)C_7H_7$, sondern nur $(COOH)_2C=NO-C_7H_7$ sein. — Wahre, die Gruppe C–NO enthaltende, *Nitrosokörper* entstehen nach Meyer und Müller nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf CH-Gruppen, die nicht mit leicht verdrängbaren Atomcomplexen (wie Carboxyl) verbunden sind; aus derartig verbundenen CH-Gruppen dagegen, sowie bei Einwirkung auf CH_2-Gruppen entstehen *Isonitrosoverbindungen* mit dem Complex C=NOH (im ersteren Falle unter Abspaltung der betreffenden Atomcomplexe z. B. des Carboxyls als Kohlensäure).

P. Melikoff (3) giebt in einer weiteren (4) Mittheilung dem *Zinksalz* der aus *β-(Iso-)Crotonsäure* und unterchloriger Säure entstehenden *Chloroxybuttersäure* nunmehr die Formel $(C_4H_6ClO_3)_2Zn . 2H_2O$. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln und ist in warmem Wasser leichter löslich als in kaltem. Der Schmelzpunkt der freien Säure wurde bei 82° gefunden. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca . 4H_2O$, besteht aus mikroskopischen,

(1) Ber. 1883, 608 und 1621. — (2) JB. f. 1864, 637. — (3) Ber. 1883, 1268. — (4) JB. f. 1882, 836.

zu kleinen Körnchen gruppirten Krystallen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen, an der Luft langsam verwittern, im Vacuum über Schwefelsäure, sowie bei 75° wasserfrei werden. Die durch Addition von Salzsäure aus Butylglycidsäure entstehende Chloroxybuttersäure schmilzt nicht bei 98 bis 99°, sondern bei 82 bis 83° und ist mit obiger Chloroxybuttersäure identisch. Aus α-Chlorcrotonsäure wird auf dieselbe Art wie aus β-Chlorcrotonsäure eine zerfliefsliche, bei 62 bis 63° schmelzende (1), in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende *Chloroxybuttersäure* erhalten. Ihr *Zinksalz* $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$ bildet tafelförmige, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, das *Calciumsalz* $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird aus dieser Chloroxybuttersäure ein Isomeres der Butylglycidsäure, die *Propylenoxydcarbonsäure* $CH_3{-}\overset{O}{CH{-}CH}{-}COOH$ erhalten und zwar zunächst als *Kaliumsalz* $C_4H_5O_3K \cdot {}^1/_2\,H_2O$. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, durchsichtige Körner; trocken stellt es ein weifses, perlmutterglänzendes, sehr hygroskopisches Pulver dar, welches bei 75° wasserfrei wird. Das *Silbersalz* $C_4H_5O_3Ag$, ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver, erleidet beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser partiell Zersetzung. Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether dargestellt, bildet deutliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 84°, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Ihre Dämpfe sind erstickend und greifen die Schleimhäute an. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure verbindet sie sich energisch zu einer bei 85° schmelzenden Chloroxybuttersäure, welche in grofsen Prismen oder dünnen durchsichtigen Tafeln krystallisirt und mit alkoholischer Kalilösung wieder Propylenoxydcarbonsäure liefert. Ihr *Zinksalz* scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in durch-

(1) Nach **Erlenmeyer** und **Müller** (JB. f. 1882, 832) schmilzt die Säure bei 53 bis 56°.

sichtigen rhombischen Prismen ab, welche bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren.

R. Friedrich (1) hat Seine (2) Untersuchung über die *Monochlorcrotonsäuren* ausführlich mitgetheilt. Um die durch Zersetzung der β-Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 94,5°) oder β-Chlorisocrotonsäure (Schmelzpunkt 59,5°) vermittelst Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung entstehende *Aethoxycrotonsäure* $C_6H_{10}O_3$ zu isoliren, wurde wie folgt verfahren. 10 g (1 Mol.) chlorcrotons. Kali wurden mit einer alkoholischen Lösung (3) von 7,08 g KOH (2 Mol.) in einem Fractionirkölbchen im Oelbade langsam erwärmt. Von 95° an destillirte der Alkohol ab, zwischen 115 und 120° trat unter geringem Schäumen Reaction ein, bei 126 bis 130° war der Inhalt des Kolbens in der Regel fest und trocken geworden. Die 30 bis 45 Minuten dauernde Erwärmung wurde dann unterbrochen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit viel Aether überschichtet und mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) allmählich und unter Kühlung versetzt, daſs das Alkali in neutrales Sulfat übergehen konnte, die ätherische Lösung am besten bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die auf diese Art in (monoklinen?) Prismen gewonnene β-*Aethoxycrotonsäure* $C_4H_5(OC_2H_5)O_2$ ist ziemlich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Sie sublimirt, namentlich im warmen Luftstrom, schon unterhalb ihres Schmelzpunktes (137,5°) in schönen langen Nadeln. Gegen Alkalien sehr beständig, wird sie durch verdünnte Säure in flüchtige Körper zerlegt (2). Das *Kaliumsalz* $C_6H_9O_3K$, dargestellt durch Einwirkung einer Kaliumcarbonatlösung auf eine alkoholische Lösung der Säure in der Kälte, Eindampfen über Schwefelsäure, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Concentration der Lösung über Schwefelsäure, bildet perlmutterglänzende Blättchen, oder aus Wasser krystallisirt lange spieſsige Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Seine Lösung giebt Niederschläge

(1) Ann. Chem. 219, 322. — (2) JB. f. 1882, 834. — (3) Dargestellt durch Ausschütteln höchst concentrirter wässeriger Kalilösung mit Alkohol; sie enthielt in 100 ccm 19 bis 24 g KOH.

mit Bleiacetat, den Chloriden von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium und den Sulfaten von Zink und Kupfer, keine mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumchlorid. Die Lösungen des Baryum- und Calciumsalzes zersetzen sich beim Concentriren unter Abscheidung der Carbonate. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde der *Aethyläther* $C_6H_9(C_2H_5)O_3$ gewonnen, welcher aus ätherischer Lösung in grofsen, wasserhellen (rhombischen?) Tafeln, ähnlich denen des oxals. Kalks, krystallisirt. Er schmilzt bei 30 bis 30,5°. Die Zersetzung der *β-Aethoxycrotonsäure* durch verdünnte Säuren ist bereits beschrieben; durch Erhitzen mit Kalihydrat bis 230° entsteht wesentlich Essigsäure und Alkohol ($C_6H_9O_3K + 2\,KOH = 2\,CH_3COOK + C_2H_5OK$). Die durch verdünnte Kalilauge aus beiden obigen Chlorcrotonsäuren entstehende *Tetrolsäure* ist mit der Säure von Geuther (1), Kahlbaum (2) und Lagermark (3) identisch, wenngleich das durch Verdunsten der weingeistigen Lösung über Schwefelsäure in sternartig vereinigten Prismen umkrystallisirte *Zinksalz* 2 Mol. Wasser enthielt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab sie Essigsäure, wodurch die Formel $CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH$ bestätigt wird. Die Bildung von identischen Producten aus beiden *β*-Chlorcrotonsäuren, namentlich aber die alleinige Bildung von Essigsäure, unter Ausschlufs von Ameisensäure und Propionsäure aus der *β*-Chlorisocrotonsäure, *β*-Aethoxycrotonsäure und Tetrolsäure, läfst sich aus der bisherigen Formel der *β-Chlorisocrotonsäure* $CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}COOH$ nicht ungezwungen ableiten, man mufs vielmehr annehmen, dafs beide Säuren die Formel $CH_3{-}CCl{=}CH{-}COOH$ besitzen und nur physikalisch isomer sind. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dafs reine *β*-Chlorcrotonsäure durch 20stündiges Erhitzen (im offenen Gefäfs) in *β*-Chlorisocrotonsäure übergeht. Aus *α-Methyl-β-chlorcrotonsäure* $CH_3{-}CCl{=}C(CH_3)COOH$ (4) wurde durch Erwärmen mit Natrium-

(1) JB. f. 1871, 578. — (2) JB. f. 1879, 623. — (3) JB. f. 1879, 624; f. 1881, 707. — (4) Das *Magnesiumsalz* derselben $(C_5H_6ClO_2)_2Mg$ enthält, über Chlorcalcium getrocknet, $1^1/_2$ oder 2 Mol. H_2O, das *Zinksalz* $(C_5H_6ClO_2)_2Zn$. $1^1/_2$ H_2O,

äthylat bis 160° *α-Methyl-β-äthoxycrotonsäure* $CH_3-C(OC_2H_5)=C(CH_3)COOH$ vom Schmelzpunkt 131 bis 133° erhalten. Der Umwandlung in eine Methylcrotonsäure ist die Methylchlorcrotonsäure, entsprechend ihrer Constitution, nicht fähig. Theoretische Betrachtungen beschliefsen die Abhandlung.

Derselbe (1) hat die aus Butylchloral entstehende Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 97,5°) als *α - Chlorcrotonsäure* $CH_3-CH=CCl-COOH$ erkannt, indem Er nachwies, dafs diese Säure neben der bekannten β-Chlorcrotonsäure $CH_3-CCl=CH-COOH$ aus der α-β-Dichlorbuttersäure $CH_3-CHCl-CHCl-COOH$ entsteht. Letztere wurde durch Einleiten von Chlor in Crotonsäure erhalten (welche aus α-Brombuttersäure nach Hell und Lauber (2) dargestellt war und bei 180 bis 190° siedete) und so oft destillirt — wobei jedesmal Salzsäure abgespalten wird — bis die zwischen 170 und 200° aufgefangenen Destillate beim Abkühlen keine feste Säure mehr abschieden. Die ausgeschiedene, abgeprefste, aus Aether und dann aus Wasser umkrystallisirte Chlorcrotonsäure schmolz bei 89,5 bis 95°. Nach mehrstündigem Erhitzen des Säuregemenges (1 Mol.) mit sehr verdünnter Lösung von 2 Mol. Kalihydrat auf 80 bis 90°, wodurch etwa vorhandene β-Chlorcrotonsäure zerstört resp. in Tetrolsäure übergeführt wird, wurde reine, bei 97,5° schmelzende α-Chlorcrotonsäure erhalten. Aus der Formel der letzteren ergeben sich für das *Butylchloral* und die aus diesem darstellbare *Trichlorbuttersäure* die Formeln $CH_3-CHCl-CCl_2-CHO$ und $CH_3-CHCl-CCl_2-COOH$.

M. Conrad und M. Guthzeit (3) erhielten *Dichlordibromacetessigäther* $C_6H_6Cl_2Br_2O_3$, indem Sie eine Mischung von Dichloracetessigäther (20 g) und Brom (50 g) mehrere Tage dem directen Sonnenlicht aussetzten, dann mit Wasser wuschen und im Vacuum über Natronkalk trockneten. Er bildet eine gelbliche, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare

krystallisirt in warzenartig vereinigten dünnen Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen. — (1) Ann. Chem. 219, 388. — (2) JB. f. 1874, 596. — (3) Ber. 1883, 1551.

Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,956 bei 19° (gegen Wasser von 14°). Mit wässerigem Ammoniak giebt er eine weifse, krystallinische, in Aether lösliche Verbindung. Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird er in Kohlensäure und *Dichlordibromaceton* zersetzt, welches bei Gegenwart von Wasser in grofsen, farblosen, glasglänzenden, sechsseitigen Tafeln $C_3H_2Cl_2Br_2O \cdot 4 H_2O$ krystallisirt. Diese bei 56° schmelzenden Krystalle verwandeln sich im Exsiccator allmählich in die wasserfreie Verbindung, eine farblose, die Augen stark reizende Flüssigkeit. Es sind dies die Eigenschaften des aus Dichlorhydrin entstehenden (1) Dichlordibromacetons $CH_2Cl-CO-CClBr_2$, während die Bildung aus Dichloracetessigäther, dem, wie eingehend erörtert wird, die Formel $CH_3-CO-CCl_2-COOC_2H_5$ zukommt, zur Formel $CHBr_2-CO-CHCl_2$ führen würde. Dieser Widerspruch bleibt noch zu lösen. Während Chlor im Acetessigäther zunächst die Wasserstoffatome des Methylens ersetzt, tritt Brom zunächst in die Methylgruppe ein, wie sich schon aus der Fähigkeit aller gebromten Acetessigäther bis zum Tetrabromderivat, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen, ergiebt. Conrad und Guthzeit gelangen daher für den aus Monobromacetessigäther durch Natrium entstehenden *Succinylsuccinsäureäther*, ebenso wie Duisberg (2) zu der Formel eines p-Derivates $CH_2-CO-CH-COOC_2H_5$. Durch Einwirkung



von Natrium auf eine ätherische Lösung von Monochloracetessigäther erhielten Sie *Natriumchloracetessigäther* als weifses, krystallinisches, in Alkohol leicht lösliches, sehr hygroskopisches Pulver. Die Verbindung scheidet weder beim Erwärmen, noch beim Vermischen mit Benzoylchlorid Kochsalz ab; mit Alkohol zersetzt sie sich bei 150 bis 170° unter Bildung von Essigäther. Durch Erwärmen von Monobromacetessigäther mit alkoholischer Kaliumacetatlösung wurde *Succinylsuccinsäureäther*, durch Ein-

(1) Claus und Lindhorst, JB. f. 1880, 608. — (2) Dieser JB. weiter unten.

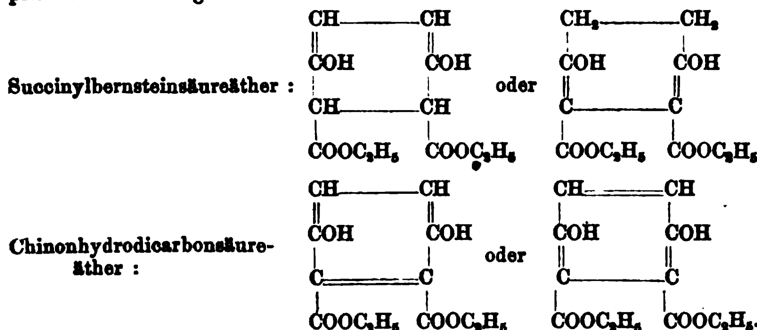
leiten von Chlor in Diäthylacetessigäther wurde ein Gemenge von *Mono-* und Dichlordiäthylacetessigäther erhalten.

W. Wedel (1) hat einige *Abkömmlinge* des *Acetessigäthers* untersucht. Durch Einwirkung von *Natrium* auf *Dibromacetessigäther* wurde in allerdings nur kleiner Menge eine krystallisirte Substanz erhalten, die sich als identisch mit dem *Chinonhydrodicarbonsäureäther* von Hermann (2) erwies; ebenso stimmte die daraus abgeschiedene Säure sowohl in ihrer Zusammensetzung ($C_8H_6O_6 . 2 H_2O$), als in ihren Eigenschaften vollständig mit der *Chinonhydrodicarbonsäure* überein. Von der Ansicht ausgehend, daſs diese Verbindungen sowie auch der Succinylbernsteinsäureäther Hydroxyl enthalten, welche durch die Bildung von Hydrochinon bei der trockenen Destillation der Chinonhydrodicarbonsäure unterstützt werde, lieſs Wedel auf beide Aether Acetylchlorid einwirken. Die Reaction zwischen Chinonhydrodicarbonsäureäther (1 Mol.) und *Acetylchlorid* (2 Mol.) beginnt bei 40° und wird durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr vollendet. Die Farbe und Fluorescenz der anfangs stark grüngelben Flüssigkeit ist dann verschwunden und das Product der Reaction in derben, farblosen, tafelförmigen Krystallen abgeschieden, während beim Oeffnen der Röhren groſse Mengen Chlorwasserstoff entweichen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten stark glänzenden blätterigen Krystalle schmelzen bei 154° und erstarren wieder bei 115°; höher erhitzt sublimiren sie unzersetzt in langen glänzenden Nadeln. Sie lösen sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, schwer in siedendem Alkohol und in Aether; die alkoholische Lösung fluorescirt nicht, Eisenchlorid giebt damit nur eine intensivere gelbe Färbung. Der Körper wird von verdünnter Natronlauge in der Kälte nicht verändert (Unterschied und Trennung von unverändertem Aether), bei längerem Erwärmen auf 80° in Chinonhydrodicarbonsäure übergeführt.

(1) Ann. Chem. 219, 71. — (2) JB. f. 1882, 895; vgl. diesen JB. weiter unten.

Hiernach sowie nach der Analyse (1) hält Wedel die neue Verbindung für *Diacetylchinonhydrodicarbonsäureäther* $C_{16}H_{18}O_8$. Succinylbernsteinsäureäther wird von Acetylchlorid bedeutend langsamer angegriffen, selbst nach sechsstündigem Erhitzen mit überschüssigem Chlorid auf 115 bis 120° war ein Theil unverändert. Der gröfsere Theil war jedoch in Krystalle umgewandelt, welche bei 168 bis 169° schmolzen, bei 137° wieder erstarrten und höher erhitzt in glänzenden langen Nadeln sublimirten. Diese Verbindung, welche sich in siedendem Alkohol noch schwerer löst als die vorbeschriebene (1 Thl. in 50 Thln.), wird nach der Analyse (2) als *Diacetylsuccinylbernsteinsäureäther* $C_{16}H_{20}O_8$ angesprochen. Wedel findet in diesen beiden Acetylverbindungen einen hinreichenden Grund, um nicht nur in dem Succinylbernsteinsäureäther und Chinonhydrodicarbonsäureäther, sondern auch in dem Acetessigäther *Hydroxyl* anzunehmen und somit die Geuther'sche Formel des letzteren $CH_2{=}C(OH){-}CH_2{-}COOC_2H_5$ oder $CH_3{-}C(OH){=}CH{-}COOC_2H_5$ zu bestätigen (3). Das einzige Bedenken, welches nach Wedel's Meinung (4) dieser Auffassung entgegensteht, nämlich die Er-

(1) Dieselbe kann jedoch, zumal über die *Zahl* der Acetylgruppen, nichts entscheiden, da die procentische Zusammensetzung durch Eintritt von Acetyl kaum merklich geändert wird. *H. S.* — (2) Bezüglich derselben gilt das in der vorhergehenden Note Bemerkte. — (3) Die Formeln der beiden complicirteren Aether gestalten sich dann so :



— (4) Für die Synthese kohlenstoffreicherer Säuren mit Hülfe der Metallderivate des Acetessigäthers bleibt Wedel die Erklärung schuldig.

setzbarkeit des alkoholischen Hydroxylwasserstoffs durch Metalle, findet Er durch die Bindungsweise desselben : C–C(OH)=C, welche der im Phenol gleicht und ihr einen phenolartigen Charakter verleiht, gehoben. — Auf *Tribromacetessigäther* wirkt Natrium unter Bildung harziger und humusartiger, nicht näher untersuchter Substanzen. Succinylbernsteinsäureäther und Chinonhydrodicarbonsäureäther werden auch durch Einwirkung von *Natriumäthylat* auf Mono- resp. Dibromacetessigäther erhalten. — Wedel hat ferner die *Kupferverbindungen* der *Bromacetessigäther* untersucht. *Kupferdibromacetessigäther* $(C_6H_7Br_2O_3)_2Cu$ fällt als saftgrüner Niederschlag auf Zusatz gesättigter wässeriger Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Dibromäthers; er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und daraus nadelförmig krystallisirend. Durch Basen und Säuren sowie durch Erwärmen schon unter 100° wird er zersetzt. *Kupfertribromacetessigäther* $(C_6H_6Br_3O_3)_2Cu$ wird in analoger Weise als zeisiggrüner krystallinischer Niederschlag erhalten. Tetra- und Pentabromacetessigäther existiren wahrscheinlich nicht, die dafür gehaltenen Verbindungen sind Gemenge von Tribromacetessigäther und *Perbromacetessigäther* $C_6Br_{10}O_3$. Letzterer wird durch zweitägiges Erwärmen von sogenanntem Tetrabromacetessigäther mit einem grofsen Ueberschufs von Brom auf 60 bis 80°, Verjagen des Ueberschusses und Erkalten als krystallinische Masse erhalten, die nach dem Abpressen einer öligen Beimischung farblose, luftbeständige, bei 69 bis 70° schmelzende Kryställchen darstellt. Der Perbromacetessigäther giebt keine Kupferverbindung, mit Eisenchlorid keine Färbung. — Durch Zusatz von Brom zu einer ätherischen abgekühlten Lösung von *Aethylacetessigäther*, Abdestilliren des Aethers, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Trocknen über Kalk und Schwefelsäure werden je nach der angewendeten Menge Brom verschiedene Bromderivate erhalten. *Monobromäthylacetessigäther* $C_8H_{13}BrO_3$ ist eine stechend und heftig riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,354, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Der Aether wird durch

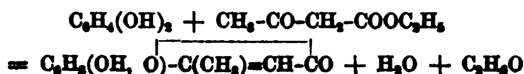
Natronlauge schnell, durch Barytwasser sehr langsam zersetzt; er zerfällt nach längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° in Bromäthyl und *Aethylsuccinylbernsteinsäure* (siehe unten). *Dibromäthylacetessigäther* $C_8H_{12}Br_2O_3$ ist eine fruchtätherähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,635, nicht in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt eine dunkel-bordeauxweinrothe Färbung. Bei 100° beständig, bräunt und zersetzt er sich bei 120° ohne Bildung eines krystallinischen Productes. *Tribromäthylacetessigäther* $C_8H_{11}Br_3O_3$ bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,860, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weniger intensiv weinroth, nach einiger Zeit goldgelb gefärbt. Ein Tetrabromderivat konnte im reinen Zustande nicht erhalten werden, so daſs, wie im Acetessigäther, nur *drei* Wasserstoffatome mit Leichtigkeit durch Brom ersetzt werden. Weder der Aethylacetessigäther, noch eines seiner Bromderivate giebt eine Kupferverbindung, worin Wedel eine weitere Stütze der Geuther'schen Formel sieht. Wird Monobromäthylacetessigäther in geschlossenem Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt, so erstarrt der Inhalt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von *Aethylsuccinylbernsteinsäure* $C_{12}H_{16}O_6$ ($2\,C_8H_{13}BrO_3 = C_{12}H_{16}O_6 + 2\,C_2H_5Br$). Durch Abdestilliren des Bromäthyls, Waschen des Rückstandes mit Benzol und Umkrystallisiren aus heiſsem Benzol, dann aus lauwarmem Wasser wird die neue Säure in Krystallen vom Schmelzpunkt 126,5° erhalten, und zwar bei schnellem Erkalten in sehr feinen verfilzten Nadeln, bei langsamem Krystallisiren in gröſseren Tafeln; ebenso liefert die ätherische Lösung bei langsamem Verdunsten derbe Tafeln. Die Krystalle gehören nach Lüdecke dem rhombischen System an. a : b : c = 0,2450 : 1 : 0,6408. Formen s = ∞P(110), d = $\breve{P}\infty$(011), b = $\infty\breve{P}\infty$(010), p = $\infty\breve{P}$2(120), m = $\infty\breve{P}$3(130), δ = $^1/_2\,\breve{P}$(012). Winkel b : s = 103°46', b : d = 122°39'. Sehr vollkommen spaltbar parallel b. Die Maxima der Auslöschungen liegen in b parallel und senkrecht zu den Axenrichtungen a und c. Die Säure ist in kaltem Wasser beträchtlich, in heiſsem sowie in Alkohol

leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol. Die Lösungen reagiren stark sauer; die wässerige wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Sie sublimirt unzersetzt, wird durch Kochen mit Barytwasser oder Salzsäure nicht verändert, durch längeres Erwärmen mit letzterer auf 120 bis 130° partiell zersetzt, unter Bildung von Aethylchlorid, Kohlensäure und einer dicken braunen Flüssigkeit. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Ba . 2 H_2O$ krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Nadeln, das *Ammoniumsalz* in farblosen langen Nadeln. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_{14}O_6K_2 . H_2O$, das zerfliefsliche *Natriumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Na_2 . 2 H_2O$ und das *Calciumsalz* $C_{12}H_{14}O_6Ca . H_2O$ sind klein-krystallinisch. Das *Magnesiumsalz* $2 C_{12}H_{14}O_6Mg . 5 H_2O$ bildet ein krystallinisches Pulver, das *Zinksalz* $2 C_{12}H_{14}O_6Zn . 5 H_2O$ gut ausgebildete säulenförmige Krystalle, das *Mangansalz* $C_{12}H_{14}O_6Mn . 4 H_2O$ blafsrosafarbene Krystalle, das *Bleisalz* lange Prismen, welche etwas schwerer löslich sind, als die vorbeschriebenen Salze; das *Kupfersalz* zersetzt sich beim Abdampfen seiner Lösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul. Beim Verdunsten einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes (1 Mol.) mit Essigsäure (1 Mol.) hinterblieb eine amorphe Masse (Verbindung des sauren Baryumsalzes mit Baryumacetat?). Der *Aethyläther* $C_{16}H_{24}O_6$ bildet sich aus der Säure durch längeres Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure und stellt eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit dar. — Ein Versuch, aus Acetessigäther durch Erhitzen mit *Eisessig* auf 180° freie Acetessigsäure zu erhalten, schlug erklärlicherweise fehl. Unter den Producten der erst bei 140° beginnenden Reaction wurde Kohlensäure, Aceton, Essigäther und Dehydracetsäure nachgewiesen. *Acetylchlorid* wirkte auf Acetessigäther erst bei 120 bis 125° unter Bildung von Kohlensäure und Aethylchlorid; aufser Aceton und Essigäther konnte im Rückstand kein einheitliches Product, insbesondere kein Acetylacetessigäther aufgefunden werden. Durch Erhitzen von Acetessigäther mit *Glycolsäure* auf 160° wurde Kohlensäure, Aceton, Alkohol und wahrscheinlich Glycolsäureäther erhalten. *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure* mit Acetessigäther auf 120° resp. 180° erhitzt lieferten neben Kohlensäure

und Aceton wesentlich Oxalsäureäther resp. Bernsteinsäureäther, die letztere aufserdem Bernsteinsäureanhydrid.

A. Geuther (1), unter Dessen Leitung die vorstehende Untersuchung ausgeführt wurde, wiederholt in einem angefügten Artikel die Betrachtungen Wedel's über die Constitution des *Acetessigäthers* und erweitert sie dahin, dafs Er sich für die Formel $CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5$ entscheidet. Den Beweis für die Gegenwart des Methyls findet Er in dem Umstande, dafs mit besonderer Leichtigkeit drei, nicht zwei Wasserstoffatome oder eines durch Brom substituirt werden. In welcher Weise Er dann weiterhin aus der Formel des Chinonhydrodicarbonsäureäthers die Kekulé'sche Formel des Hydrochinons und des Benzols herleitet, ist aus der auf S. 1061 Note (3) wiedergegebenen zweiten Formel jenes Aethers leicht verständlich.

H. v. Pechmann und C. Duisberg (2) haben gefunden, dafs *Acetessigäther*, dessen einfach substituirte Derivate (z. B. *Methylacetessigäther*), sowie *Benzoylessigäther* (3) sich mit *Phenolen* bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels zu neuen Verbindungen vereinigen, welche als in der Seitenkette substituirte *Cumarine* oder *Oxycumarine* anzusprechen sind. Die Darstellungsmethode derselben besteht darin, ein Gemenge gleicher Moleküle des substituirten Essigäthers und des Phenols unter Vermeidung bedeutender Erwärmung in der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung nach mehrstündigem Stehen auf Eis zu giefsen. Bei Anwendung von *Acetessigäther* und *Resorcin*, welches Beispiel am genauesten untersucht wurde, scheidet sich dann das entstandene Product, welches seinen Umwandlungen zufolge (siehe weiter unten) als *β-Methylumbelliferon* anzusprechen ist, in nahezu theoretischer Menge als fast farbloses sandiges Pulver ab :



$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$$
$$= C_6H_3(OH, O)\text{-}C(CH_3)=CH\text{-}CO + H_2O + C_2H_6O$$

(1) Ann. Chem. 219, 119. — (2) Ber. 1883, 2119. — (3) Baeyer, JB. f. 1882, 950; dieser JB. : aromatische Säuren.

Zur Reinigung wird dasselbe in verdünntem Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgefällt, dann zur Entfernung einer geringen farbigen Beimischung in wenig Alkohol gelöst, mit Aether vermischt, filtrirt und nach Concentration des Filtrates zweimal aus Alkohol krystallisirt. Das *β-Methylumbelliferon* $C_{10}H_8O_3$ = $C_6H_3[OH_{[4]}, O_{[3]}, (C(CH_3){=}CH{-}CO)_{[1]}]$ bildet dann farblose, zu Gruppen vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 185°, aus kochendem Wasser krystallisirt, glänzende Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig. Vorsichtig erhitzt sublimirt es in Blättchen und ist in kleinern Mengen unzersetzt destillirbar. Eisenchlorid und Bleizucker geben keine Reaction, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reducirt. Kohlens. Alkalien lösen die Verbindung wenig, ätzende und Ammoniak leicht (aus letzterer Lösung fällt sie beim Kochen unverändert aus); diese Lösungen sind schwach gelb und fluoresciren besonders in starker Verdünnung intensiv blau mit einem Stich ins Röthliche, ebenso die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge bis zum Aufhören der Fluorescenz wird Resorcin in fast theoretischer Menge regenerirt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat wird das β-Methylumbelliferon in das *Resacetophenon (o-p-Dioxyacetophenon)* $C_6H_3(OH_{[4]}, OH_{[2]}, COCH_{3[1]})$ von Nencki und Sieber (1) übergeführt. *Acetyl-β-Methylumbelliferon* $C_6H_3[OCOCH_3, O, C(CH_3){=}CH{-}CO]$ wird durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch abgeschieden. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und in Aether, aus dem es in langen Nadeln anschiefst, schmilzt bei 150° und ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. *Benzoyl-β-Methylumbelliferon* $C_{17}H_{12}O_4$, durch Erwärmen von β-Methylumbelliferon mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°, die sich nicht in Wasser, sehr

(1) JB. f. 1881, 525.

schwer in Aether lösen. *β-Methylumbelliferonmethyläther* $C_6H_3[OCH_3, \overline{O, C(CH_3)=CH-CO}]$ wird erhalten, indem man berechnete Mengen β-Methylumbelliferon und Natrium in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl in geringem Ueberschufs am Rückflufskühler unter 20 cm Quecksilberdruck bis zum Aufhören der alkalischen Reaction erhitzt. Die schwerlösliche Verbindung hat sich dann gröfstentheils krystallinisch abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt sie bei 159°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in heifsem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blauer Fluorescenz. Gegen Alkalien verhält sie sich genau wie Cumarin. In der Kälte unlöslich, löst sie sich beim Kochen alsbald unter Bildung des Salzes einer nicht isolirbaren, der Cumarinsäure entsprechenden Oxysäure, denn beim Ansäuern fällt die ursprüngliche Substanz wieder aus; bei längerem (vier- bis fünfstündigen) Kochen dagegen mit der vierfachen Menge 50 procentiger Kalilauge entsteht die beständige, der Cumarsäure entsprechende *β-Methylumbell-p-methyläthersäure* $C_6H_3[OCH_3, OH, C(CH_3)=CH-CO_2H]$, welche sich beim Ansäuern ausscheidet. Die von phenolartigen Nebenproducten nach bekannter Methode gereinigte Säure krystallisirt aus Methylalkohol in stark lichtbrechenden, vierseitigen Tafeln, welche bei 140° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Kochen mit verdünnten Säuren, sowie auch mit Ammoniak wird sie quantitativ in Wasser und ihr Lacton gespalten. Durch weiteres Methyliren und Oxydation der kohlenstoffhaltigen Seitenkette wird sie in eine Säure übergeführt, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit der *Dimethyl-β-resorcylsäure* (1) $C_6H_3(OCH_{3[4]}, OCH_{3[2]}, COOH_{[1]})$ übereinstimmt. — *β-Phenylumbelliferon* $C_6H_3[OH, \overline{O, C(C_6H_5)=CH-CO}]$, aus Resorcin und Benzoyl-

(1) Tiemann und Parrisius, JB. f. 1880, 656.

essigäther erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 244°. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht, die Lösung in Schwefelsäure fluorescirt bläulich. *α-β-Dimethylumbelliferon* $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_3[OH, O, -C(CH_3)=C(CH_3)-CO]$, aus Resorcin und Methylacetessigäther, krystallisirt aus Methylalkohol in aufserordentlich stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. Die alkalische sowie die Lösung in Schwefelsäure fluoresciren deutlich blau. *β-Methylcumarin*, aus Phenol und Acetessigäther, krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 125 bis 126° schmelzenden Nadeln, die sich gegen Alkalien wie Cumarin verhalten. *m-β-Methylcumarin* $C_6H_3[CH_{3[5]}, O_{[2]}, C(CH_3)=CH-CO]_1$, aus p-Kresol und Acetessigäther, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln und verhält sich gegen Alkalien wie Cumarin. *Dioxy-β-Methylcumarin* $C_6H_2[(OH_2), O, C(CH_3)=CH-CO]$, aus Pyrogallol und Acetessigäther in theoretischer Menge erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln, unlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die wässerig-alkoholische giebt mit Eisenchlorid intensiv grüne Färbung, mit Bleiacetat einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme Reduction. — Zweifach substituirte Acetessigäther, wie Dimethyl- oder Dichloracetessigäther liefern, wie zu erwarten, keine cumarinartigen Verbindungen, ebensowenig substituirte Phenole wie Nitrophenol oder Salicylsäure.

Wie mit acetessigs. Aethyl (1) so condensirt sich nach A. Hantzsch (2) *Aldehydammoniak* auch mit *acetessigs. Methyl* unter Bildung von Wasser und *Dihydrocollidindiaceton. Methyl* ($2\ CH_3-CO-CH_2-COOCH_3 + CH_3-CH(OH)NH_2 = CH_3-C\begin{matrix} \diagup C(COOCH_3)-C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown CH(COOCH_3)-CH(CH_3) \diagup \end{matrix}N + 3\ H_2O$). Die Masse

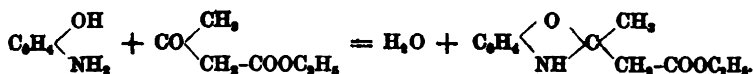
(1) JB. f. 1882, 491. — (2) Ber. 1883, 1946.

bleibt auch nach dem Erhitzen scheinbar homogen, ihre Erstarrung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beschleunigt. Der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte Körper ähnelt der Aethylverbindung in Löslichkeit, Flüchtigkeit, Farbe und Fluorescenz durchaus, schmilzt aber bei 156°. Die Zersetzung durch Salzsäure erfolgt beträchtlich leichter, besonders ist die Ausbeute an *Dihydrocollidinmonocarbonsäure-Methyläther*, dessen Bildung beim Erwärmen mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade nach Gleichung $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2 . H_2 + HCl = C_5N(CH_3)_3H(COOCH_3) . H_2 + CO + CH_3Cl$ erfolgt, bedeutend gröfser. Auch die Oxydation durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung erfolgt analog. Der so entstehende *Collidindicarbonsäuremethyläther* $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2$ ist fest, schmilzt bei 82° und siedet bei 285 bis 287°. In heifsem Wasser ist er so reichlich löslich, dafs die Lösung beim Erkalten durch Abscheidung weifser Nädelchen fast erstarrt. Er reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren zu sauer reagirenden Salzen. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_{15}NO_4 . HCl . 2H_2O$ wird als seidenglänzende Masse oder beim langsamen Verdunsten in langen glänzenden luftbeständigen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 99,5°, verwittert über Schwefelsäure sehr langsam, aber vollständig und schmilzt dann erst bei 142°. Das *Platindoppelsalz* $C_{24}H_{30}N_2O_8 . H_2PtCl_6$ fällt, wie das des Aethyläthers, schwierig aus, ist aber dann in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Das *Golddoppelsalz* $C_{12}H_{15}NO_4 . HAuCl_4$ fällt zuerst ölig, erstarrt aber fast momentan. Es schmilzt bei 103 bis 105°, unter Wasser kurz vor dem Sieden und krystallisirt aus demselben in feinen hellgelben Nadeln. Ueber 180° zersetzt es sich. Das *Nitrat*, dem Chlorhydrat sehr ähnlich und luftbeständig, schmilzt bei 104° und zersetzt sich ohne stürmische Entwicklung rother Dämpfe oberhalb 120°; das *Sulfat* ist in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich.

A. Hantzsch (1) hat ferner gefunden, dafs zwischen *Acetessigäther* und *o-Amidophenol* eine Condensation eintritt, jedoch

(1) Ber. 1883, 1948.

in anderem Sinne als mit Aldehydammoniak (1), indem je 1 Mol. unter Austritt eines Moleküls Wasser und Bildung von *Anhydro-o-amidophenolacetessigäther* $C_{12}H_{15}NO_3$ auf einander wirken:



$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH_2} + CO\langle{}^{CH_3}_{CH_2-COOC_2H_5} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{CH_2-COOC_2H_5}.$$

Die durch viertelstündiges Erhitzen beider Componenten entstandene zähe Masse wird in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, die krystallinische Ausscheidung scharf abgepreſst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen dicken flächenreichen Prismen schmelzen bei 107 bis 108° und sind in der Wärme in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Verbindung wird schon durch Kochen mit Wasser, schneller durch verdünnte Salzsäure wieder in Acetessigäther und o-Amidophenol gespalten. Ihre alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Kalilösung einen gelblichweiſsen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}NKO_3 . C_{12}H_{15}NO_3$. Derselbe reagirt stark alkalisch, ist luftbeständig, wird aber schon bei 100° zersetzt. Durch Behandlung mit Jodmethyl wird er in das *o-Trimethylphenolammoniumjodid* $C_6H_4\overline{-O-}N(CH_3)_3 . HJ$ von Grieſs (2) übergeführt, woraus hervorgeht, daſs das Kalium in der Kaliumverbindung an den Stickstoff gebunden ist, daſs somit der ursprüngliche Körper nicht Hydroxyd, sondern Imid enthält (vgl. die Bildungsgleichung); derselbe ist ein Analogon der von Ladenburg und Rügheimer (3) aus Acetessigäther und o-Toluylendiamin erhaltenen Verbindung $C_6H_3[CH_3, (NH-)_2]=C=(CH_3, CH_2-COOC_2H_5)$.

Derselbe (4) hat, zur Gewinnung eines näheren Einblicks in die zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak stattfindende Reaction (5) die *Condensationsproducte des Acetessigäthers* selbst untersucht. Hierbei entsteht zunächst ein Körper $C_{18}H_{22}O_9 (4\, C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{22}O_9 + 3\, C_2H_5OH)$, welcher

(1) JB. f. 1882, 491. — (2) JB. f. 1880, 629. — (3) JB. f. 1879, 435. — (4) Ann. Chem. 222, 1. — (5) JB. f. 1882, 491.

unter Umständen nach der Gleichung $C_{18}H_{22}O_9 = C_8H_8O_4 + C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$ in eine mit der Dehydracetsäure isomere Säure $C_8H_8O_4$, die *Isodehydracetsäure*, und deren Aethyläther zerfällt. Aus ersterer wird unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper $C_7H_8O_2$ vom Charakter eines δ-Lactons erhalten, welcher, unter Berichtigung der in einer vorläufigen Notiz (1) aufgestellten Ansicht, nicht als Derivat des Mesityloxyds, sondern eines damit isomeren Alkohols C_6H_9–OH, nämlich als $C_6H_8(\overline{-O, CO}-)$ anzusehen ist. Die Säure $C_8H_8O_4$ und ihr Aether erhalten dem entsprechend die Formeln und unter Bezeichnung des Radikals C_6H_9 als *Mesiten* die Namen *Mesitenlactoncarbonsäure* $C_6H_7(\overline{O, CO})COOH$ und *Mesitenlactoncarbonsäureäther* $C_6H_7(\overline{O, CO})COOC_2H_5$. Das ursprüngliche Condensationsproduct $C_{18}H_{22}O_9$, welches als eine Verbindung beider + Wasser = C_6H_7(OH, COOH)CO–O(COOH, $COOC_2H_5)C_6H_7$ angesehen werden kann, wird erhalten, indem man Acetessigäther (1 Thl.) unter Abkühlung allmählich mit Schwefelsäure ($2^1/_2$ Thle.) versetzt und die dickliche bräunliche Mischung so lange (10 bis 14 Tage) stehen läfst, bis eine Probe, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, sich in ein Magma langer weifser asbestähnlicher Nädelchen verwandelt. Alsdann wird die ganze Masse in Wasser (3 Vol.) gegossen, das Ausgeschiedene abfiltrirt, gewaschen, in Aether aufgenommen und durch, am besten freiwillige, Verdunstung des Aethers in compacten Krystallen erhalten, die bei 61 bis 62° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, etwas reichlicher in heifsem Wasser und in Aether, sehr leicht in Alkohol und in Chloroform, durch dessen Dampf sie schon zerfliefst. Sie verbreitet beim Erwärmen, namentlich mit Wasser, einen starken gewürzhaften Geruch und ist, selbst unter vermindertem Druck, nicht unzersetzt destillirbar. Die Ausbeute betrug, einschliefslich des aus der wässerigen Mutterlauge gewonnenen, etwa 82 Proc. des berechneten; die

(1) Ber. 1888, 740.

Differenz wird hauptsächlich durch die Bildung eines öligen Nebenproducts verursacht, welches im Wesentlichen mit dem öligen Spaltungsproduct der in Rede stehenden Verbindung (siehe unten) identisch ist. Essigsäure wird bei der Reaction *nicht* gebildet. Trotz ausgesprochener saurer Reaction bildet das Condensationsproduct $C_{18}H_{22}O_9$ keine Salze; von alkalischen Flüssigkeiten wird es in der Kälte partiell, beim Kochen fast augenblicklich vollständig zersetzt unter Bildung von kohlens. und essigs. Salz, Aceton und Mesityloxyd (beim Erhitzen mit Aetzkalk entwickelt sich nur letzteres). Wird die absolut-alkoholische Lösung allmählich mit einer eben solchen Lösung von Kalihydrat (1 Mol.) bis zur eben schwach alkalischen Reaction versetzt, so scheidet sich, vollständig durch Zusatz von Aether (1 Vol.) *mesitenlactoncarbons. Kalium* $C_8H_7O_4K$ fein krystallinisch aus, während der *Aethyläther* derselben Säure in Lösung bleibt ($C_{18}H_{22}O_9 + KOH = C_8H_7O_4K + C_{10}H_{12}O_4 + 2\,H_2O$). Die freie *Mesitenlactoncarbonsäure* $C_8H_8O_4 = C_6H_7(\overline{O, CO})COOH = CH_3\text{–}C(O)\text{=}C(COOH)\text{–}C(CH_3)\text{=}CH\text{–}CO$ wird aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure als dicker Brei gefällt und durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, aus dem sie sich in undeutlichen filzartigen Aggregaten ausscheidet, oder aus Alkohol, der bei langsamer Verdunstung grofse flächenreiche (monokline?) Prismen liefert, gereinigt. Sie schmilzt bei 155°, sublimirt vorsichtig erhitzt fast unzersetzt, löst sich schwer in kaltem, äufserst leicht in siedendem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether und liefert beim Erhitzen mit Kalk Mesityloxyd. Sie ist einbasisch. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7O_4K\,.\,{}^1/_2$ oder $.\,{}^1/_3\,H_2O$ (bei 100° getrocknet) wird am reinsten aus reiner Säure durch Fällung mit alkoholischer Kalilösung erhalten; es ist in Wasser sehr leicht löslich, an *feuchter* Luft zerfliefslich. Das analog gewonnene *Natriumsalz* $C_8H_7O_4Na$ ist auch in Alkohol leichter löslich und daher schwierig vollkommen auszufällen. Das *Ammoniumsalz* $C_8H_7O_4(NH_4)$ ist eine dem Kaliumsalz ähnliche, luftbeständige undeutlich krystallinische Masse, die bei 150° zu sublimiren beginnt und gegen 190° schmilzt. Die Salze der

alkalischen Erden gleichen denen der Alkalien und sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Das krystallinische mittelst Baryumcarbonat erhaltene *Baryumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Ba$ und das *Magnesiumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Mg . 5$ oder $6 H_2O$ sind nicht sonderlich charakteristisch. Das *Kupfersalz* $(C_8H_7O_4)_2Cu . 2 H_2O$ scheidet sich aus concentrirten Lösungen der Alkalisalze auf Zusatz von Kupfersulfat sogleich als hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, aus verdünnten allmählich in kugeligen Aggregaten aus. Das *neutrale Silbersalz* scheint nicht zu existiren; aus den Lösungen der Alkalisalze wird durch Silbernitrat ein *saures Salz* $4 C_8H_7O_4Ag . 3 C_8H_8O_4$ als schwerer krystallinischer Niederschlag gefällt, der auch aus heifser wässeriger Lösung unverändert in glänzenden langen Nadeln auskrystallisirt (dieses Salz wurde früher (1) für $C_{14}H_{18}O_7Ag$, die Säure für $C_{14}H_{14}O_7$ gehalten). Ein anderes *saures Salz* $6 C_8H_7O_4Ag . C_8H_8O_4$ wird durch Digeriren der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd und vorsichtiges Verdunsten des Filtrats in sternförmig gruppirten leicht löslichen Nadeln erhalten, die sich nicht am Lichte, aber schon unter 100° schwärzen. Von den Salzen der sonstigen Schwermetalle fallen nur noch die des *Blei's* und *Quecksilberoxyduls* aus concentrirten Lösungen als weifse krystallinische, beim Kochen sich lösende Niederschläge; ferner die der Sesquioxyde und zwar das des *Eisens* sofort, das des *Chroms* und *Aluminiums* vollständig erst beim Erwärmen. Starken Basen gegenüber zeigt die Isodehydracetsäure das Verhalten der Lactone, d. h. sie giebt Salze der zweibasischen *Oxymesitendicarbonsäure* $C_8H_{10}O_5 = C_6H_7(OH)(COOH)_2$, welche indefs sehr zersetzlich sind $(C_8H_7O_4Me + MeOH = C_8H_8O_5Me_2)$. Nur ein durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kupfercarbonat erhaltenes *saures Kupfersalz* $(C_{24}O_{25}O_{15})_2Cu_5 = 4 C_8H_8O_5Cu + (C_8H_9O_5)_2Cu$, welches beim Verdunsten des Filtrats in hellblauen leicht löslichen Warzen krystallisirt, ist beständig, die Salze der Alkalien und alkalischen Erden zerfallen dagegen in alkalischer Lösung schon in gelinder Wärme zunächst

(1) Ber. 1883, 740.

in Carbonate und Salze der einbasischen *Oxymesitencarbonsäure* [$C_6H_7(OH)(COOMe)_2$ + MeOH = $C_6H_6(OH)COOMe$ + Me_2CO_3], welche dann fast ebenso leicht nochmals dieselbe Spaltung erfahren [$C_6H_6(OH)COOMe$ + MeOH = $C_6H_9(OH)$ + Me_2CO_3], wobei sich jedoch das C_6H_9OH („Mesitenylalkohol") sofort in das isomere Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ umlagert. Am leichtesten erfolgt diese Zersetzung durch Barythydrat (das entstehende Baryumsalz ist weiter unten beschrieben) und Kalkhydrat, weniger leicht durch Magnesia. Durch rauchende Salzsäure wird die Isodehydracetsäure nicht angegriffen, auch nicht bei Gegenwart von Zinn oder Zink, durch Natriumamalgam in eine dickflüssige in Wasser schwer lösliche Säure verwandelt. Bromwasser zersetzt sie unter Bildung von Bromwasserstoff und Kohlensäure; beim Verdunsten scheiden sich neben einem Oel kleine glänzende Krystalle (Monobrommesitenlacton ?) ab. — *Mesitenlacton* $C_6H_8(O)CO$ = CH_3–C(O)=CH–C(CH_3)=CH–CO wird aus Isodehydracetsäure durch allmählich auf 245° gesteigertes Erhitzen oder durch Erwärmen mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170° gewonnen ($C_8H_8O_4$ = $C_7H_8O_2$ + CO_2); im ersteren Falle destillirt es, nachdem die flüssige Masse für einen Augenblick halbfest geworden, über, im letzteren wird es nach dem Verdünnen mit Wasser durch Aether extrahirt. Das Lacton krystallisirt in grofsen glänzenden Tafeln, schmilzt bei 51,5° und siedet bei 245° (uncorr.). Es schmeckt bitter und gewürzhaft, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Die frisch bereitete Lösung reagirt neutral, Kaliumcarbonat scheidet es aus derselben als rasch erstarrendes Oel aus. Mit Brom bildet es kein Additionsproduct, sondern sogleich *Monobrommesitenlacton* $C_7H_7BrO_2$. Dieses hinterbleibt beim Verdunsten seiner Schwefelkohlenstofflösung als faserige Masse und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in federartigen Nädelchen, die getrocknet bei 105° schmelzen und sich schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem lösen. *Oxymesitencarbonsäure* $C_6H_6(OH)COOH$ = CH_3–C(OH)=CH–C(CH_3)=CH–COOH entsteht aus dem Lacton schon in

wässeriger Lösung (die fast augenblicklich saure Reaction annimmt) sowie bei dem an feuchter Luft eintretenden Zerfließsen desselben, am schnellsten durch Erwärmen mit Barytwasser. Durch Ansäuern dieser Lösung und Extrahiren mit Aether erhält man die Säure als eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure zum Theil wieder in Lacton und Wasser zerfällt. Ihre Salze sind sämmtlich amorph und in Wasser, meist auch in Alkohol leicht löslich. In Lösung zersetzen sie sich beständig, sofort beim Erwärmen unter Bildung von kohlens. Salz und Mesityloxyd. Das *Baryumsalz* $(C_7H_9O_3)_2Ba$ und *Calciumsalz* $(C_7H_9O_3)_2Ca$ bilden spröde nicht hygroskopische Massen; ihre Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt, nur Eisenchlorid giebt eine braungelbe Fällung. Nach der leichten Bildung der Säure aus dem Lacton ist letzteres für ein δ-Lacton (1) zu halten. — Das *zweite Spaltungsproduct* des Körpers $C_{18}H_{22}O_9$ wird aus der ätherischen Lösung als ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes, in Wasser unlösliches Oel erhalten, welches im Exsiccator bisweilen erstarrt, schon unter 20° wieder schmilzt und unter theilweiser Zersetzung zwischen 270 und 310° überdestillirt. Die Analyse entspricht nicht genau der Formel des *Mesitenlactoncarbonsäureäthers* $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_7(\overline{O)(C}O)COOC_2H_5$, indem es vermöge seiner Lactonnatur Neigung zur Aufnahme von Wasser hat, wodurch es in die entsprechende Oxysäure $C_{10}H_{14}O_5$ (siehe unten) übergeht. Daſs der Körper dennoch als jener Aether anzusehen ist, folgt aus der Bildung eines damit identischen Körpers aus isodehydracets. Kali und Jodäthyl. Ferner entsteht durch Behandlung dieses Oels in Schwefelkohlenstoff mit Brom das, durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in glänzenden, bei 87° schmelzenden Nadeln zu erhaltende reine *Monobromderivat* $C_{10}H_{11}BrO_4$. Wird in die alkoholische Lösung des Aethers anhaltend Ammoniak eingeleitet, so scheidet sich, eventuell nach Zusatz von Aether, das *basische Ammoniaksalz* der *Oxymesitendicarbonäther-*

(1) Vgl. Fittig, Ann. Chem 216, 26.

säure $C_6H_7(ONH_4, COONH_4)COOC_2H_5$ in blendend weifsen atlasglänzenden Blättern aus, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. Dasselbe ist nur an trockner Luft in dichten Gefäfsen haltbar, andernfalls verwandelt es sich unter Abgabe von Ammoniak in das Lacton zurück. Schnell und unter lebhafter Ammoniakentwicklung geschieht diefs bei 104°, langsamer schon in der wässerigen Lösung, welche sich bei gelindem Erwärmen löst und Ammoniak entwickelt, sowie an feuchter Luft. Ziemlich schnell tritt die Zersetzung des Ammoniaksalzes im Vacuum über Schwefelsäure ein, am leichtesten aber beim Uebergiefsen mit Alkohol und gelindem Erwärmen. Das so rückgebildete Lacton nimmt beim Abdampfen saure Reaction an, indem es in *Oxymesitendicarbonäthersäure* $C_{10}H_{14}O_5 = C_6H_7(OH, COOH)COOC_2H_5$ übergeht. Diese erhält man aus dem Ammoniaksalz durch Ansäuern mit Salzsäure unter Vermeidung der Erwärmung und Ausschütteln mit Aether als eine Krystallmasse, welche nach dem Abpressen und nochmaligem Krystallisiren aus Aether kleine bei 76° schmelzende Täfelchen bildet. Sie reagirt und schmeckt stark sauer und ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Bildung des Lactons, welches sich beim Kochen als Oel ausscheidet; jedoch ist diese Umwandlung ebenso wie die entgegengesetzte keine vollständige, vielmehr tritt ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem, wie bei dem δ-Lacton der Normalcapronsäure (1), auf etwa 2 Mol. Lacton 1 Mol. Oxysäure kommt. Aufser dem obigen Ammonsalz bildet die Säure nur Salze der Formel $C_6H_7(OH, COOMe)COOC_2H_5$ selbst wenn diese aus dem Ammonsalz gefällt werden, was aber nur durch Eisenoxyd-, Thonerde-, Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalze in concentrirter Lösung geschieht. Quecksilberoxydulsalze geben sofort, Silbersalze beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{13}O_5)_2Cu . H_2O$ bildet einen bisweilen anfangs schmierigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, das *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}O_5)_2Pb . H_2O$ mikroskopische Nä-

(1) Wolff, JB. f. 1882, 870.

delchen; beide schmelzen vor der Zersetzung. Das zweite Spaltungsproduct und seine eben behandelten Derivate läfst sich nicht verseifen, ohne dafs einerseits die anfangs gebildete Isodehydracetsäure in Kohlensäure und Mesityloxyd resp. Aceton zerfällt ($C_{10}H_{12}O_4 + 4 KOH = 2 K_2CO_3 + C_6H_{10}O + C_2H_6O$; $C_6H_{10}O + H_2O = 2 C_3H_6O$); ein anderer Theil zerfällt in Alkohol, Essigsäure und eine neue, *Homomesaconsäure* genannte Säure $C_6H_8O_4$($C_{10}H_{12}O_4 + 3 KOH = C_2H_6O + C_2H_3O_2K + C_6H_6O_4K_2$). Die Homomesaconsäure $C_4H_6(CO_2H)_2$ = COOH–CH_2–C(CH_3)=CH–COOH wird durch Kochen mit Kali bis zum Verschwinden des Lactoncarbonsäureäthers, Ansäuern, Ausziehen mit Aether, Abpressen des allmählich erstarrenden Aetherrückstandes und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen compacten Prismen gewonnen. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in siedendem Wasser äufserst leicht, schwerer in Aether löslich; sie schmilzt bei 147°, sublimirt aber schon gegen 120° unter Entwicklung stehend saurer Dämpfe. Die Säure ist zweibasisch; sie ist gegen Natriumamalgam in der Kälte und gegen Brom auffallend beständig. Die *neutralen Alkalisalze* krystallisiren nicht. Das *Baryumsalz* $C_6H_6O_4Ba . 4^1/_2H_2O$ bildet einen beim Reiben krystallinisch werdenden Firnifs, das *Calciumsalz* $C_6H_6O_4Ca . H_2O$ kleine warzenförmige Krystalle. Das *Kupfersalz* $C_6H_6O_4Cu . 2 H_2O$ fällt aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung durch Kupferacetat als blaugrüner, kaum krystallinischer, auch in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_6H_6O_4Ag_2$ ist ein weifser amorpher, lichtbeständiger Niederschlag und enthält meistens etwas saures Salz. Das *saure Kaliumsalz* $C_6H_7O_4K$ fällt auf vorsichtigen Zusatz alkoholischer Kalilösung zur alkoholischen Säurelösung als mikrokrystallinisches, luftbeständiges Pulver; es löst sich in überschüssigem Kali und wird durch Eisessig wieder gefällt. In analoger Weise werden mit *Ammoniak* weifse Blätter erhalten, welche das neutrale Salz zu sein scheinen und beim Trocknen langsam, im Vacuum über Schwefelsäure schnell in das *saure Salz* $C_6H_7O_4(NH_4)$ übergehen. Neutrale Lösungen der Säure geben mit Mn-, Ni- und Co-salzen keinen, mit *Eisenchlorid*

schon in der Kälte, mit *Chromoxydsalzen* erst beim Erwärmen, mit *Zinnsalzen* nur in concentrirter Lösung allmählich einen Niederschlag. Das *Mercurosalz* wird beim Kochen mit Wasser sofort schwarz, das *Mercurisalz* gelb; ersteres löst sich in überschüssigem Mercuronitrat, das *Bleisalz* im Ueberschuß des organischen Salzes. Der *Aethyläther* $C_4H_6(CO_2C_2H_5)_2$ bildet sich in kleiner Menge beim Verseifen des Mesitenlactoncarbonsäureäthers mit unzureichender alkoholischer Kalilösung und stellt nach der umständlichen Reinigung eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 240 bis 242° dar. In Bezug auf die angefügten theoretischen Betrachtungen und die Begründung der im Obigen wiedergegebenen aufgelösten Formeln muß auf das Original verwiesen werden.

R. Behrend (1) erhielt durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle *Harnstoff* und *Acetessigäther* auf 100 bis 110°, Auswaschen des Productes mit Wasser und Krystallisiren des Rückstandes aus Aether 10 bis 20 Proc. (des Acetessigäthers) einer Verbindung $C_7H_{12}N_2O_3$ (= $C_6H_{10}O_3$ + CH_4N_2O — H_2O), welche bei 147° schmelzende Nädelchen bildet, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Erhitzen derselben mit verdünnten Säuren werden Harnstoff und Zersetzungsproducte des Acetessigäthers gebildet. Natriumäthylat verseift die Verbindung schon in der Kälte; das *Natriumsalz* $C_5H_7N_2O_3Na$ krystallisirt in feinen Nädelchen, die sich nicht in Alkohol, aber in Wasser lösen. Die Lösung reagirt alkalisch und fällt die meisten Metallsalze.

G. Chancel (2) hat gefunden, daß die *alkylsalpetrigen Säuren (Dinitroalkyle)* durch Einwirkung von Salpetersäure wie aus den Ketonen (3), so auch aus den *alkylsubstituirten Acetessigäthern* neben Essigsäure, Kohlensäure und Aethylnitrit entstehen und zweckmäßig dargestellt werden. Da die Reaction sehr heftig ist, so darf man nicht mehr als 5 bis 10 ccm des Aethers auf einmal anwenden; derselbe wird in einem langhalsigen

(1) Ber. 1883, 3027. — (2) Compt. rend. **96**, 1466. — (3) JB. f. 1882, 458.

Kolben mäfsig erwärmt und dann ein gleiches Volum Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 in kleinen Antheilen zugefügt. Sobald die Reaction unter Entwicklung salpetriger Dämpfe beginnt (1), ist die Erwärmung sofort zu unterbrechen. Nach beendigter Reaction wird das Product in wenig Wasser gegossen, einigemal gewaschen, dann in dem doppelten Volum Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilösung vermischt, wodurch das Kaliumsalz der betreffenden Nitroalkyle (in einigen Stunden vollständig) krystallinisch abgeschieden wird. Man wäscht dasselbe mit Alkohol, dann mit Aether und krystallisirt es aus dem 4 bis 5 fachen Gewicht siedenden Wassers um. *Methylacetessigäther* liefert so 15 bis 20 Proc. *Dinitroäthankalium* $CH_3-C(NO_2)_2K$ in grofsen, dunkelgelben, prismatischen Krystallen, *Aethylacetessigäther* 12 bis 15 Proc. *Dinitropropankalium* $C_2H_5-C(NO_2)_2K$. Dasselbe verpufft auf einem Platinblech erhitzt bei 140 bis 145°, in einem Rohre aber schon bei 106°. Im Wasserbade längere Zeit (8 bis 10 Tage) erwärmt verliert es allmählich 42 Proc. an Gewicht und hinterläfst einen weifsen, nicht mehr detonirenden Rückstand. Im trockenen Zustand hält es sich, wie eine im Jahre 1844 aus Butyron bereitete Probe bewies, unverändert, durch Feuchtigkeit wird es zersetzt. *Normalpropylacetessigäther* (vom Siedepunkt 212° bei 750 mm Druck und der Dichte — auf Wasser von 4° bezogen — D_t = 0,09795 — 0,000914 t, für t von 0 bis 40°) liefert, ebenso behandelt, 18 bis 20 Proc. *Dinitrobutankalium*. Die Löslichkeit dieser Kaliumsalze nimmt mit der Temperatur stark zu, wie folgende Tabelle zeigt:

1 Thl.	löst sich bei 0°		20°	40°	
$CH_3C(NO_2)_2K$	in	29,12	14,51	9,56	Thln. Wasser.
$C_2H_5C(NO_2)_2K$	„	33,40	17,98	9,90	„ „
$C_3H_7C(NO_2)_2K$	„	40,30	21,71	12,20	„ „

Das freie *Dinitrobutan* ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,205 bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°), es siedet gegen 197° unter partieller Zersetzung.

(1) Bei Methylacetessigäther setzt man zweckmäfsig ein Fragment Kupferdrehspahn hinzu, weil ohne dieses die salpetrigen Dämpfe anfangs absorbirt bleiben und sich dann plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit entwickeln.

H. Elion (1) hat versucht, in den *Acetessigäther* weitere Acetylgruppen einzuführen. Dieses gelingt leicht am *Aethylacetessigäther*. Die Natriumverbindung desselben bildet mit 1 Mol. Wasser ein krystallisirtes, in Aether unlösliches Hydrat, während sie im wasserfreien Zustande in Aether löslich ist. Zum Zwecke der Zersetzung mit Acetylchlorid stellte Elion die Natriumverbindung dar durch Einwirkung einer hinreichenden Quantität von wasserfreiem Natriumhydroxyd auf eine Lösung von Aethylacetessigäther in viel Aether. Hierbei bildet sich zuerst ein weifser, in Aether fast unlöslicher Körper, welcher sich allmählich wieder löst; wird zu dieser Lösung Acetylchlorid gefügt, so scheidet sich Chlornatrium aus und aus der Flüssigkeit wird durch wiederholte Destillation *Aethyldiacetylessigäther* als farblose, bei etwa 235° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,044 bei 15° gewonnen. Derselbe giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und ist in wässeriger Kalilauge unlöslich. — Weniger glatt verläuft die Einwirkung des Acetylchlorids auf Natriumacetessigäther. Neben Diacetylessigäther entsteht hierbei dessen in Aether unlösliche Natriumverbindung und freier Acetessigäther, was sich dadurch erklärt, dafs ersterer als stärkere Säure in einer klaren ätherischen Lösung von Natracetessigäther einen Niederschlag erzeugt. Für die Darstellung des *Diacetylessigäthers* wurde daher die ätherische Lösung von Natracetessigäther in eine gleiche Lösung von überschüssigem Acetylchlorid gegossen. Beigemischter Mono-Acetylessigäther läfst sich durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von Natriumdisulfit entfernen, mit welchem er eine Anfangs gelöst bleibende, später in Krystallen sich ausscheidende Verbindung giebt. Der Diacetyläther ist bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar, unter 58 bis 80 mm Druck bei etwa 137°. Das spec. Gewicht bei 15° ist etwas über 1,1. In Wasser ist er unlöslich, wird aber durch 25 bis 45 Minuten langes Kochen damit in Essigsäure, Monacetylessigäther und sehr wenig Kohlensäure zersetzt (bei Anwendung schwefelsäure-

(1) Rec. trav. chim. **3**, 33 (Ausz.) und 202 (Ausz.).

haltigen Wassers ist die Kohlensäurebildung stärker); ebenso verwandelt sich eine wässerige Lösung von Natriumdiacetylessigäther (welcher aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wird) nach 4 bis 5 Tagen unter Verlust ihrer anfangs alkalischen Reaction in ein Gemisch von essigs. Natron und Monacetylessigäther.

Th. Salzer (1) fand, daſs *neutrales bernsteins. Kali* nicht, wie Döpping angegeben, mit $2 H_2O$, sondern mit $3 H_2O$ krystallisirt und zwar aus stark eingedampfter Lösung in dünnen zerfließlichen Täfelchen, im Exsiccator in gröſseren Krystallen. Dieselben gehören nach Haushofer dem rhombischen System an. a : b : c = 0,5399 : 1 : 0,9610. Beobachtete Flächen p = ∞P, c = 0P, r = $\breve{P}\infty$, b = ∞$\breve{P}\infty$. Fundamentalwinkel b : p = 118° 22′, b : r = 133° 33′. Anfangs bei 50° (um Schmelzung zu vermeiden), dann bei 100° getrocknet, verliert es ungefähr 2 Mol., über 100 bis 150° das dritte Mol. Krystallwasser. *Saures bernsteins. Kali* wurde in den, von Döpping beschriebenen, groſsen, rasch verwitternden Krystallen $C_4H_5O_4K . 2 H_2O$ erhalten.

E. Kander (2) erhitzte, in der Erwartung das Chlorid $C_2H_4(CCl_3)_2$ zu erhalten, *Succinylchlorid* mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (3 Thln.) auf 230°. Die Röhren enthielten viel Chlorwasserstoff. Durch Destillation, Eingieſsen der Fraction 140 bis 215° (bei 215° geht fast Alles über) in Wasser und Uebertreiben des dadurch ausgeschiedenen Oels mit Wasserdampf wurde eine farblose, in der Kälte zu groſsen strahligen Blättern erstarrende Flüssigkeit von scharfem Geruch und dem spec. Gewicht 1,694 erhalten, welche zwischen 199 und 215° unzersetzt siedete und der Formel C_4Cl_6O entsprach. Durch Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Salzsäureentwicklung eine neue Verbindung, welche durch Schütteln der mit Wasser verdünnten Masse mit Aether gewonnen wird. Die wässerige Lösung dieses Körpers reagirt stark sauer und hinterläſst eingedampft eine weiſse hygroskopische Masse, welche

(1) Ber. 1883, 3025. — (2) J. pr. Chem. [2] **28**, 191.

beim Erwärmen schmilzt und dann in Blättchen sublimirt. Dieselben sind nach mehrmaliger Sublimation rein, riechen thränenreizend, schmelzen bei 119,5^0, sind nicht mehr hygroskopisch und lösen sich schwer in Wasser. Sie besitzen die Formel $C_4Cl_2O_3$.

B. Schulze (1) stellte Versuche über die Umwandlung des *Asparagins* in *Asparaginsäure* an. Dieselbe, durch die Verfolgung der Entwickelung von Ammoniak ermittelt, erfolgt beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck in kaum merkbarer Weise und auch bei 3 bis 4 atm Druck werden nur geringe Mengen zerlegt. Die Umwandlung ist beim Kochen mit Kalkmilch erst nach einer Reihe von Stunden (circa 8) einigermaßen vollendet, beim Kochen mit 10 Thln. BaO (als Barythydrat) schon nach einer, mit 2 Thln. BaO nach 16 bis 20 und mit 1 Thl. BaO nach circa 40 Stunden. Vollständig hört bei Ueberschuſs von Alkali die Ammoniakentwicklung überhaupt nicht auf, da die Asparaginsäure allmählich in Aepfelsäure übergeführt wird. Durch Kochen des Asparagins mit dem etwa $1^1/_2$-fachen der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure war die Zersetzung in 6 Stunden vollendet.

Th. Reicher (2) hat die Geschwindigkeit des Zerfalls der *Maleïnsäure* in Anhydrid und Wasser näher untersucht, um zu entscheiden, ob derselbe, wie Schwab (3) annimmt und Menschutkin (4) bestreitet, die Ursache der auſserordentlich groſsen Aetherificirungsgeschwindigkeit der Maleïnsäure (44,9 Proc. in 8 Stunden) im Vergleich mit der der Fumarsäure (3 Proc. in 8 Stunden) sei. In der That fand Er jene Geschwindigkeit nach verschiedenen Methoden so groſs, daſs sie als Ursache der genannten Anomalie angesehen werden muſs. 1) Als eine kleine Quantität Maleïnsäure in einem luftleeren Ballon von solcher Gröſse, daſs derselbe alles entstandene Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur als Gas enthalten konnte, $4^1/_2$ Stunden auf

(1) Landw. Vers.-Stat. **29**, 233. — (2) Rec. trav. chim. **2**, 308. — (3) Dieser JB. S. 846. — (4) Daselbst.

100° erhitzt wurde, erschien die Wandung nach dem Erkalten mit einer reichlichen Krystallisation des Anhydrids bedeckt. 2) Von 0,0621 g Maleïnsäure, die in dem luftleeren, oben zu einer Kugel von circa 1,5 Liter erweiterten Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsrohr auf 100° erhitzt wurden, waren nach $4^1/_2$ Stunden 0,0498 g verdampft und die Dichte des Dampfgemisches von Wasser und Maleïnsäureanhydrid wurde zu 28,4 (berechnet 29) gefunden. 3) Eine Lösung von 0,1023 g Maleïnsäure wurde auf Glaswolle verdunstet und dieselbe in einem Strom von trockner verdünnter Luft auf 100° erwärmt. Nach 2 Stunden waren 0,0566 g oder 55 Proc. verschwunden. 4) Die Innenseite der Kugel des sub 2) erwähnten Barometerrohrs wurde mit einer Lösung von 0,0689 g Maleïnsäure benetzt und dieselbe verdunstet, alsdann wie im Versuch 2) bei 100° erhitzt und die Tension des Dampfes von Zeit zu Zeit bestimmt. Dieselbe nahm innerhalb $11^1/_2$ Stunden von 4,38 bis 17,33 mm zu, was einer allmählichen Bildung von 91,3 Proc. Anhydrid entsprach.

B. J. Grosjean (1) hat Beiträge zur Chemie der *Weinsäure* und *Citronensäure* geliefert. 1. Wie schon von anderer Seite beobachtet ist, verliert Citronensäure ihr Krystallwasser über Schwefelsäure mit sehr verschiedener Schnelligkeit. Von drei Proben, die in pulverisirtem Zustand gleichzeitig in den Exsiccator gebracht wurden, verlor eine das Krystallwasser in 15 Tagen, die zweite in 24 Tagen, die dritte erst in 61 Tagen. Nach 13 Tagen hatte die erste fast alles (8,50 Proc.), die zweite die Hälfte und die dritte erst 0,5 Proc. Wasser verloren. 2. Die *Bestimmung von Citronensäure* in Fruchtsäften wird ausgeführt durch genaues Neutralisiren mit Soda, Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium und Fällung des Calciumcitrats durch Kochen im Salz- oder Glycerinbad. Filtrat und Waschwässer werden mit Ammoniak neutralisirt und stark eingeengt, wodurch ein zweiter Niederschlag, und durch Wiederholung des Verfahrens ein dritter gewonnen wird. Alle Fällungen werden geglüht und

(1) Aus hinterlassenen Schriften mitgetheilt von R. Warington, Chem. Soc. J. **43**, 331; Pharm. J. Trans. [3] **14**, 187 und 204.

das rückständige Calciumcarbonat alkalimetrisch bestimmt. 3. Wird eine Weinsäurelösung bis zur Bildung einer Krystallkruste eingedampft und dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so bilden sich in der Lösung erhebliche Mengen *Metaweinsäure*. In einem Falle (nach vierstündigem Erhitzen) war die Acidität von 100 auf 97,9 und die durch Kaliumcitrat fällbare Säure von 100 auf 74,6 gesunken; die verdünnte Lösung wies nach zweistündigem Kochen fast den ursprünglichen Gehalt (99,9 Proc.) an Säure auf, nach fast zweimonatlichem Stehen in der Kälte aber erst 90 Proc. In einem zweiten Falle betrug nach 137 Tagen der Gehalt an Weinsäure 96,7 Proc. des ursprünglichen. Zusatz von Schwefelsäure wirkt der Metaweinsäurebildung entgegen. 4. Zusatz größerer Mengen Schwefelsäure vermindert die Löslichkeit der Weinsäure in Wasser.

G. Gore (1) hat von Jungfleisch nachstehende Vorschrift zur Bereitung von Linksweinsäure erhalten. Eine (in bekannter Weise hergestellte) Lösung von traubens. Natron-Ammoniak wird bis zum spec. Gewicht 1,24 (für den Winter) bis 1,28 (für den Sommer) eingedampft (diese Zahlen gelten für die Wasserbadtemperatur und werden durch einen besonderen abgepaßten kleinen Senkkörper ermittelt), dann mit Ammoniak schwach alkalisirt, in einer bedeckten Schale zum Abkühlen hingestellt und nach erfolgter Abkühlung auf der einen Seite der Schale ein einzelner, vorher abgewaschener Krystall von rechts-, auf der andern ein eben solcher von linksweins. Natron-Ammoniak hineingeworfen. Die dadurch hervorgebrachten, vollständig geschiedenen Krystallisationen haben nach zwei bis drei Tagen ihre größte Ausbildung erreicht (einzelne Krystalle von 180 bis 200 g) und werden entfernt, die Mutterlauge passend concentrirt und das Verfahren wiederholt.

J. Freydl (2) erhielt durch trockne Destillation von entwässertem *Seignettesalz* mit dem gleichen Gewicht Aetzkalk,

(1) Chem. News 47, 274 (aus Birmingham Philos. Soc. Proc. 3, 325). — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 450; Monatsh. Chem. 4, 149.

Wasserstoff, Aceton, etwas Benzol und ein höher siedendes, bei der Oxydation Essigsäure gebendes Oel, aber keinen Aethylenalkohol. Ebenso wurde durch Destillation von *citronens. Natrium* mit 2 Thl. Aetzkalk der erwartete Isopropylalkohol nicht erhalten, sondern Aceton.

C. S. Evans (1) theilt nach einer historisch-kritischen Uebersicht der bisherigen Angaben über die *Antimontartrate* Seine eigenen Versuche über dieselben mit. Die aufgestellten Formeln befinden sich zum Theil in recht mangelhafter Uebereinstimmung mit den analytischen Zahlen, besonders bezüglich des Kohlenstoffgehalts. I. Aus der wässerigen Lösung mit Alkohol *niedergeschlagene Salze.* Je nach der Darstellung der wässerigen Lösung wurden folgende Verbindungen gewonnen: 1) $(C_4H_4O_6)_3Sb_2 . 6 H_2O$ aus einer Auflösung von Antimonoxyd in stark überschüssiger Weinsäure. Amorphe, bei 100° zu einem dicken Gummi schmelzende Masse. 2) $(C_4H_4O_6)_2Sb_2O . 6 H_2O$ aus einer durch Kochen von Weinsäure mit überschüssigem Antimonoxyd erhaltenen Lösung. Amorphe Masse, deren wässerige Lösung zu einer durchsichtigen bernsteinfarbigen Masse eintrocknet. 3) $(C_4H_4O_6)Sb_2O_2 . 2 H_2O$; Weinsäure (5 Thle.) wurde mit dem (4 Thle. Antimon enthaltenden) Niederschlage gekocht, welcher aus Brechweinstein durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure erhalten und bis zum Verschwinden der Salpetersäure ausgewaschen war. Ein Theil desselben blieb ungelöst; die Lösung mit Alkohol gefällt. — II. *Krystallisirte Salze.* Dieselben sind von der dickflüssigen Mutterlauge schwierig zu befreien und daher kaum rein zu erhalten. 4) $(C_4H_5O_6)_3Sb . 4 H_2O$. Aus einer durch Kochen erhaltenen Lösung von 3 oder 2 Thln. Antimonoxyd in 6 Thln. Weinsäure. Bildet Rosetten von Nadeln und verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösung braust stark mit Carbonaten. Alkohol fällt daraus das Salz 1). 5) $(C_4H_5O_6)_2SbOH$ ist *nicht* krystallisirt, sondern

(1) Scientif. Proc. of the Ohio Mechanics Institute **2**, 106; Am. Chem. J. **5**, 241; Ber. 1883, 2379.